

# Bulletin de l'Union des Physiciens

Association de professeurs de Physique et de Chimie

## Concepts modernes sur la structure électronique des molécules et la liaison chimique

APPLICATION PEDAGOGIQUE  
AUX CLASSES DE SECONDE ET PREMIERE

par A. DUCASSE, J.-R. LALANNE, P. LALANNE  
et J.-C. RAYEZ,

Université de Bordeaux I, Talence.

Après nos expériences « Laser » (1974, B.U.P. n° 570, pages 335-345); « Cristaux liquides » (1975, B.U.P. n° 585, pages 1097-1130); « Basses Températures » (1977, B.U.P. n° 611, pages 547-608) nous avons organisé, en 1982 et dans le même esprit, cinq journées d'actualisation des connaissances des enseignants de Sciences physiques d'Aquitaine sur le thème : *Concepts modernes sur la structure électronique des molécules et la liaison chimique*. Ces journées alternaient exposés et travaux pratiques de l'ensemble des collègues sur calculettes TI 57 et HP 33E et sur un ordinateur de bureau HP 85, gracieusement prêté par la Société HEWLETT-PACKARD que nous remercions. Elles se terminaient par une table ronde (toujours animée !) axée sur l'enseignement de la liaison chimique dans les classes de seconde et première.

Le but de cet article est de présenter, à l'ensemble des collègues, un résumé des principaux points développés au cours de ces journées.

Les lecteurs tireront le plus grand profit de la lecture de l'article d'introduction, très récemment publié, dans le B.U.P. n° 658, page 239, novembre 1983.

### I. INTRODUCTION :

#### LES GRANDES DATES DE L'HISTOIRE DE LA LIAISON CHIMIQUE

L'histoire de la liaison chimique débute réellement avec le XIX<sup>e</sup> siècle (voir appendice 1). En effet, les seules explications

suggérées avant cette période s'appuient sur les théories anciennes.

Elles sont de type anthropomorphique : les atomes se lient parce qu'ils sont crochus. La notion essentielle est celle de l'*avidité*, étroitement liée à celle de la sexualité, sous-jacente dans toute l'alchimie.

Le pas essentiel est franchi, en 1812, par BERZÉLIUS (Professeur au Medico Chirurgical Institute de Stockholm) qui propose sa théorie dualistique rendue possible par la découverte fondamentale des lois de l'électrolyse par DAVY (1806). La notion d'*avidité* est remplacée par celle d'*affinité*, encore très qualitative et

qui ne prendra sa forme quantitative connue  $T \frac{dS_{irr}}{d\xi}$  ( $\xi$  : degré d'avancement du système) qu'à la suite des travaux de DE DONDER, plus d'un siècle après. Cette affinité est une manifestation de l'attraction électrostatique.

Tous les composés chimiques peuvent être décomposés en deux parties, porteuses de charges électriques de signes opposés.

Cette théorie reste à la base de la description qualitative de la liaison ionique de KOSSEL (1916).

Parallèlement à cette représentation électrostatique, se sont développées des représentations basées sur la notion de valence, dont les premières (1852) sont dues à FRANKLAND (professeur d'Université à Edimbourg).

La note fondamentale « Sur la constitution des substances aromatiques » de KÉKULÉ en 1856 et la théorie des complexes de WERNER (1892) complètent un ensemble qui conduira à la représentation qualitative de LEWIS et LANGMUIR en 1917.

Mais, alors que la description qualitative de KOSSEL ne donne lieu qu'à peu de développements ultérieurs, celle de LEWIS, qui doit être considérée comme une tentative de classification plus que d'explication, va conduire à de très importants travaux théoriques après la formulation de l'équation de SCHRÖDINGER (1925-1926), et le travail très fondamental de SLATER (1929) qui montre comment un déterminant astucieusement construit respecte la propriété d'antisymétrie nécessitée par le principe de PAULI.

Ces travaux s'orientent vers deux voies relativement différentes :

1) En 1927, HEITLER et LONDON développent une méthode connue sous le nom de « méthode des liaisons de valence ». Cette méthode illustre l'idée que se fait un chimiste de la structure

des molécules : celles-ci apparaissent composées de cœurs atomiques (noyaux et électrons internes) reliés par des liaisons diatomiques assurées par des paires d'électrons de valence.

Cette méthode, bien que directement liée à l'image de LEWIS, présente cependant l'inconvénient majeur de mal se prêter aux calculs sur ordinateur et son emploi est actuellement limité. Nous l'ignorerons dans la suite de cette journée, conseillant aux collègues intéressés la lecture de l'article de revue « Forty years of V.B. theory » par M. SIMONETTA dans « Structural chemistry and Molecular Biology », A. Rich et N. Davidson, Editeurs, Freeman, San Francisco, 1968.

2) Il n'est donc pas très étonnant que l'extraordinaire développement des méthodes de calcul numérique ait permis l'extension très rapide de la méthode des orbitales moléculaires, basée sur les travaux de HARTREE et FOCK (1930), et adaptée aux calculateurs par Roothaan en 1951. Cette méthode, que Lennard-Jones a adaptée en 1949 à l'idée que se fait le chimiste de la liaison chimique par l'introduction du concept d'orbitale équivalente, conduit à un modèle « en couche », où les électrons appariés occupent des orbitales moléculaires. Les énergies associées à ces orbitales peuvent être mesurées avec une précision d'environ  $10^{-2}$  eV au moyen de la spectroscopie photoélectronique. Il est à noter un accord très satisfaisant entre l'expérience et les calculs de la méthode des orbitales moléculaires (accord de l'ordre de 0,1 eV).

De plus, cette méthode permet de calculer la densité électronique en tout point de l'espace et de dresser de véritables cartographies d'isodensité monoélectronique. On peut ainsi « visualiser » les zones liantes et antiliantes de l'espace comme l'a défini Berlin en 1951. Ce résultat, qui peut être exploité simplement à des fins didactiques par l'emploi des calculateurs de poche, est particulièrement important. Il est à noter qu'il n'est pratiquement jamais utilisé dans l'enseignement de la liaison chimique, souvent trop abstrait et, malheureusement, basé sur l'utilisation d'un vocabulaire très mal précisé. Aussi avons-nous jugé indispensable de rappeler les bases de la mécanique quantique des systèmes à plusieurs particules, nécessaires à la compréhension de la liaison chimique.

Nous voudrions, en conclusion, faire deux remarques :

— Nous n'avons, bien entendu, rappelé que ce que nous considérons comme les grandes dates de l'histoire de la liaison chimique. Nous avons volontairement omis beaucoup de noms. Parmi ceux-ci, nous voudrions cependant citer celui de HUCKEL dont les méthodes d'approximation ont, avant l'apparition des

calculateurs, permis un traitement remarquable des molécules aromatiques.

— Nous avons volontairement omis la liaison « métallique » (sa compréhension suppose connue la physique du solide) ainsi que les liaisons de type VAN DER WAALS, hydrogène, etc.

De plus, nous ne traiterons pas, dans la suite de nos exposés, de la liaison purement ionique, espèce probablement rarissime. Les théories modernes de la liaison covalente tiennent compte, par contre, de formes purement ioniques.

Nous allons, avant d'aborder l'étude quantique de la liaison covalente donner, d'une manière aussi concise que possible, les bases de mécanique quantique nécessaires à la compréhension du traitement quantique de la liaison chimique. Les auteurs de l'article se sont largement inspirés de l'ouvrage suivant : « Mécanique quantique », C. COHEN-TANNOUJJI, B. DIU, F. LALOE, Tomes 1 et 2, Hermann (1973).

Les lecteurs désireux d'approfondir leurs connaissances dans ce domaine sont invités à consulter cet ouvrage fondamental qui sert de base à l'enseignement de la mécanique quantique dans beaucoup d'universités françaises ou étrangères.

## II. L'OUTIL QUANTIQUE DE LA LIAISON CHIMIQUE

### A. INTRODUCTION.

Pour étudier la liaison chimique, on doit analyser l'équilibre des structures microscopiques très compliquées des molécules. Or, les données expérimentales concernant ces systèmes microscopiques résultent de mesures de grandeurs physiques sur des échantillons macroscopiques, c'est-à-dire à notre échelle. Nous n'avons aucun moyen direct d'analyse des structures moléculaires dont on postule l'existence. Il en résulte, bien sûr, une difficulté dans leur représentation. On doit nécessairement s'appuyer sur notre expérience directe du monde macroscopique pour induire un modèle microscopique.

Pour décrire ce monde microscopique, on suit actuellement la démarche suivante :

\* A l'objet microscopique à décrire, on fait correspondre un modèle calqué sur une structure macroscopique ; on lui applique les lois de la physique classique qui régissent le monde macroscopique et l'on note les incohérences entre ce traitement théorique et les observations indirectes que l'on peut faire sur l'objet microscopique.

\* En fonction de ces incohérences, on modifie les lois de la physique classique; on obtient alors les postulats de la physique quantique qui, appliqués au modèle précédent, conduisent à une meilleure cohérence entre traitement théorique et observations. Cependant, on constate encore certaines divergences théorie-expérience.

\* On modifie alors le modèle initial en introduisant des grandeurs qui peuvent ne pas avoir d'équivalent classique (introduction du spin des particules, par exemple).

Notons que les nouvelles lois que l'on postule, appliquées au modèle proposé, doivent se confondre avec les lois classiques lorsque la dimension des systèmes devient macroscopique.

Le modèle classique pour la structure de l'atome est un modèle planétaire : des particules de charges négatives gravitent autour d'un noyau positif, leur interaction étant d'origine électrostatique essentiellement. L'application des lois de la mécanique classique à ce modèle conduit à des incohérences par rapport aux constatations expérimentales, qui induisent le contenu physique des postulats de la mécanique quantique.

La première modification fondamentale que l'on doit apporter aux lois classiques est liée à la description du mouvement d'une particule : l'analyse d'expériences simples montre que l'on ne peut pas décrire une particule microscopique comme un corpuscule classique dont le mouvement est déterminé à partir de la connaissance des forces auxquelles il est soumis et de conditions initiales; on ne peut pas non plus décrire la particule grâce à une onde classique qu'on lui associerait. Les observations suggèrent de caractériser l'état de cette particule quantique par une fonction **complexe**  $\psi(\vec{r}, t)$  telle que  $|\psi(\vec{r}, t)|^2$  représente la densité volumique de probabilité de présence de la particule en  $\vec{r}$  à l'instant  $t$ . On ne localise plus la particule sur une trajectoire, mais on définit sa probabilité de présence à  $t$ , en chaque point de l'espace. C'est la première idée fondamentale de la physique quantique actuelle. *On doit abandonner la mécanique classique déterministe pour une mécanique probabiliste.*

Plus généralement, le système microscopique (atome ou molécule) ne peut être décrit à partir de particules ayant des trajectoires définies. L'état de ce système sera représenté par une fonction d'onde  $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)$  où  $\vec{r}_i$  désigne une position possible de la particule  $i$ .  $|\psi|^2$  représente la densité volumique de probabilité pour que, à l'instant  $t$ , la particule 1 soit en  $\vec{r}_1, \dots, N$  en

$\vec{r}_N$ . Cette fonction d'onde que l'on écrira sous forme abrégée  $\psi(\vec{r}_i, t)$  obéit à des lois que l'on postulera, qui sont différentes de celles définies pour une onde classique.

La deuxième modification que l'on doit introduire est liée à la mesure : en physique classique, généralement, on suppose que la mesure ne perturbe pas le système étudié ; en physique microscopique, on remarque que la mesure perturbe, le plus généralement, l'état du système. On en déduit donc la deuxième idée suivante : *le traitement quantique doit inclure les notions de mesure et de perturbations qu'elles apportent au système.*

Enfin, les observations de la spectroscopie atomique nous indiquent que la mécanique quantique doit rendre compte de la quantification de l'énergie des atomes et des molécules. Plus généralement, certaines grandeurs physiques caractéristiques d'une molécule (énergie, moment cinétique,...) peuvent être quantifiées : seules certaines valeurs, formant une suite discrète, pourront être trouvées lors d'une mesure. Pour rendre compte de cette suite discrète grâce au formalisme quantique, l'idée qui a été développée consiste à établir une correspondance entre chaque grandeur physique de la molécule et un être mathématique appelé opérateur auquel est naturellement associée une suite discrète de valeurs. On définit en effet un opérateur  $\hat{A}$ , agissant sur un espace vectoriel F (l'espace vectoriel des fonctions  $\psi(\vec{r}_i, t)$  représentant les états possibles d'un système microscopique par exemple) comme un être mathématique qui, à tout vecteur  $\psi$  de l'espace F, fait correspondre un autre vecteur de ce même espace :

$$\psi'(\vec{r}_i, t) = \hat{A} \psi(\vec{r}_i, t).$$

A chaque opérateur  $\hat{A}$  agissant dans F, on fait correspondre un ensemble de vecteurs  $u_n(\vec{r}_i, t)$  de F, et de nombres complexes  $a_n$ , tels que l'action de  $\hat{A}$  sur  $u_n$  donne un vecteur proportionnel à  $u_n$  :

$$\hat{A} u_n(\vec{r}_i, t) = a_n u_n(\vec{r}_i, t).$$

La fonction  $u_n(\vec{r}_i, t)$  est appelée fonction propre de  $\hat{A}$  et  $a_n$  est la valeur propre associée (1). Pour des opérateurs  $\hat{A}$  conve-

---

(1) Remarquons que si  $u_n$  est fonction propre de  $\hat{A}$ ,  $\lambda u_n$  où  $\lambda$  est un scalaire complexe quelconque, est aussi fonction propre de  $\hat{A}$  associée à la même valeur propre  $a_n$ . Il peut arriver, en outre que plusieurs fonctions propres indépendantes :  $u_n, u_{n'} (\neq \lambda_n) \dots$  soient associées à la même valeur propre  $a_n$ . On dit, dans ce dernier cas, que  $a_n$  est une valeur propre dégénérée.

nablement choisis (propriétés des opérateurs  $\hat{A}$  hermitiques), les valeurs propres  $a_n$  sont réelles et forment dans certains cas une suite discrète de valeurs. On en déduit une des idées les plus originales de la physique quantique : à chaque grandeur physique  $A$ , caractéristique d'un système microscopique, on fait correspondre un opérateur  $\hat{A}$  convenablement choisi.

Si l'on établit, en outre, une correspondance entre les valeurs réellement mesurées pour les grandeurs physiques et les valeurs propres des opérateurs correspondants, on rendra ainsi compte de la quantification, observée expérimentalement, des valeurs des grandeurs.

## B. POSTULATS DE LA PHYSIQUE QUANTIQUE.

On doit maintenant poser les bases d'une physique du domaine microscopique, qui doivent satisfaire les idées générales précédemment données. Nous énoncerons des postulats qui, cependant, ne sont pas parfaitement généraux : ils ne s'appliquent qu'aux particules dont l'énergie cinétique reste très inférieure à l'énergie totale relativiste. Ce sont les postulats de la mécanique quantique non relativiste. Les corrections relativistes apportées par la mécanique quantique relativiste de DIRAC, ne sont que de peu d'importance pour la compréhension des notions de base concernant la liaison chimique.

### B.1. Postulats de description du système :

*1<sup>er</sup> postulat (particules sans spin) :*

*A un instant donné, l'état du système peut être représenté par une fonction d'onde  $\psi(\vec{r}_i, t)$ , appartenant à l'espace vectoriel  $F$  des fonctions partout définies, continues et de carrés sommables.*

Les caractéristiques de l'espace vectoriel  $F$  (fonctions définies, continues, de carrés sommables) sont imposées par l'interprétation physique que l'on doit obtenir pour  $\psi$ .  $|\psi|^2$  représentant la densité volumique de probabilité pour que, à l'instant  $t$ , la particule 1 soit en  $\vec{r}_1, \dots$ , la particule  $N$  en  $\vec{r}_N$ , il faut, par exemple que :

$$\int_{\infty} |\psi(\vec{r}_i, t)|^2 dv_1 \dots dv_i \dots dv_N = 1$$

où  $dv_i$  représente l'élément de volume  $dx_i dy_i dz_i$  autour de la

position  $\vec{r}_i$  de la particule  $i$  et où  $\int_{\infty}$  indique une intégration sur chacune des positions des  $N$  particules, étendue à l'ensemble du volume que peut occuper chaque particule. L'intégrale qui représente la somme de toutes les probabilités correspondant à toutes les positions possibles des particules doit être égale à 1 pour que l'interprétation physique ait un sens et  $\psi$  est alors de carré sommable. De même, puisque la grandeur physique constituée par la densité volumique de probabilité pour trouver les particules dans une position particulière, et représentée par  $|\psi|^2$ , doit être définie et continue en chaque point de l'espace de définition, on impose à  $\psi(\vec{r}_i, t)$  d'être définie et continue sur cet espace.

Le deuxième postulat est relatif à la description des grandeurs physiques mesurables. Comme indiqué dans l'introduction, on établit une correspondance entre grandeur physique et opérateur.

2<sup>e</sup> postulat :

*Toute grandeur physique mesurable  $A$  peut être décrite par un opérateur  $\hat{A}$  agissant dans l'espace vectoriel  $F$  des états, dont l'ensemble orthonormé  $u_n$  des fonctions propres forme une base dans  $F$ .*

L'opérateur  $\hat{A}$  associé à la grandeur physique  $A$  est caractérisé par un ensemble de fonctions propres et de valeurs propres ainsi définies :

$$\hat{A} \longleftrightarrow \begin{cases} u_n(\vec{r}_i, t) & \text{fonction propre} \\ a_n & \text{valeur propre} \end{cases}$$

$$\hat{A} u_n(\vec{r}_i, t) = a_n u_n(\vec{r}_i, t).$$

Le deuxième postulat indique qu'un état quelconque du système peut être développé sur la base  $u_n(\vec{r}_i, t)$  :

$$\psi(\vec{r}_i, t) = \sum_n \alpha_n u_n(\vec{r}_i, t)$$

où  $\alpha_n$  est un coefficient complexe caractéristique du développement de l'état particulier  $\psi$  sur le vecteur propre  $u_n$ .

**B.2. Postulats concernant la mesure des grandeurs physiques :**

Le 3<sup>e</sup> postulat découle directement des considérations précédentes.

3<sup>e</sup> postulat :

*La mesure d'une grandeur physique A ne peut donner comme résultat qu'une des valeurs propres  $a_n$  de l'opérateur  $\hat{A}$  correspondant.*

On pourra rendre ainsi compte du fait que l'énergie peut ne prendre qu'une suite discrète de valeurs. Ces valeurs, associées à des mesures, devant être réelles, on imposera à  $\hat{A}$  d'être hermitique (valeurs propres réelles).

Le problème qui se pose est de savoir, lorsque le système considéré est dans l'état  $\psi = \sum_n \alpha_n u_n$  quelconque, avec quelle probabilité on va trouver l'une des valeurs propres  $a_n$ . Le quatrième postulat permet de résoudre le problème en imposant le résultat suivant :

4<sup>e</sup> postulat :

*Lorsque l'on mesure la grandeur physique A, pour un système dans un état représenté par  $\psi(\vec{r}_i, t)$ , la probabilité  $P(a_n)$  d'obtenir comme résultat la valeur propre non dégénérée  $a_n$  est déterminée par :*

$$P(a_n) = |\alpha_n|^2 \quad \text{avec} \quad \psi(\vec{r}_i, t) = \sum_n \alpha_n u_n(\vec{r}_i, t)$$

où  $u_n$  est la fonction propre de  $\hat{A}$  associée à  $a_n$ .

$\psi$  et  $u_n$  sont des fonctions normalisées :

$$\int_{\infty} |\psi|^2 dv_1 \dots dv_N = 1$$

$$\int_{\infty} |u_n|^2 dv_1 \dots dv_N = 1.$$

On remarque que  $P(a_n)$  est posé égal à une valeur ( $|\alpha_n|^2$ ) qui représente le poids de l'état propre correspondant  $u_n$  dans le déve-

lancement de  $\psi$  sur la base  $u_n$ , ce qui est satisfaisant pour l'esprit. En fait, on ne fera que très rarement une seule mesure sur un système microscopique (atome ou molécule, par exemple). Le résultat que l'on obtiendra macroscopiquement sera, généralement, une moyenne statistique d'un ensemble de mesures réalisées sur un ensemble de systèmes identiques. Le résultat moyen  $\bar{a}_\psi$  peut alors être défini simplement à partir de la probabilité précédente :

$$\bar{a}_\psi = \sum_n |\alpha_n|^2 a_n.$$

Il n'est pas nécessaire de connaître explicitement les valeurs  $a_n$  et les coefficients  $\alpha_n$  pour déterminer  $\bar{a}_\psi$ . Un calcul élémentaire utilisant le développement de  $\psi$  sur la base  $u_n$ , dont on peut montrer qu'elle est orthonormée :

$$\left( \int_\infty u_n^* u_m dv_1 \dots dv_N = \delta_{nm} \begin{cases} 0 & \text{si } n \neq m \\ 1 & \text{si } n = m \end{cases} \right).$$

conduit au calcul de  $\bar{a}_\psi$  défini précédemment, en fonction simplement de  $\hat{A}$  et de  $\psi$ .

$$\bar{a}_\psi = \int_\infty \psi^* \hat{A} \psi dv_1 \dots dv_N.$$

Le quatrième postulat est, en outre, cohérent avec les idées développées dans l'introduction : considérant les positions  $\vec{r}_i$  des particules comme des grandeurs physiques et appliquant ce postulat, on peut montrer que, comme on le désirait,

$$|\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t)|^2 dv_1 \dots dv_N$$

représente la probabilité pour trouver, dans l'état  $\psi$  du système, la particule 1 dans  $dv_1$  autour de  $\vec{r}_1, \dots$  la particule N dans  $dv_N$  autour de  $\vec{r}_N$ .

On a constaté, expérimentalement, que la mesure de la grandeur A perturbait systématiquement l'état du système considéré. Cette perturbation n'est pas prise en compte dans les postulats précédents et doit être précisée.

#### 5<sup>e</sup> postulat :

*Si la mesure de la grandeur physique A, sur le système dans un état  $\psi$  quelconque, donne pour résultat la valeur propre  $a_n$  non dégénérée, l'état du système immédiatement après la mesure n'est plus  $\psi$  mais l'état représenté par la fonction propre  $u_n$  de  $\hat{A}$  associée à  $a_n$ .*

$$\psi(\vec{r}_i, t) \xrightarrow[\rightarrow a_n]{\text{mesure de } A} u_n(\vec{r}_i, t).$$

Ce postulat, fondamental sur le plan conceptuel, n'aura pas de répercussions importantes pour l'étude de la liaison chimique. On analyse, en effet, des systèmes toujours placés dans un état propre de la seule grandeur importante pour cette étude : l'énergie du système.

### B.3. Postulat d'évolution d'un système :

On sait, grâce aux postulats précédents, représenter le système et les grandeurs physiques qui lui sont attachées à un instant  $t$  déterminé. Cependant, on ne sait pas comment évolue, au cours du temps, l'état du système représenté par  $\psi(\vec{r}_i, t)$ , lorsqu'il est placé dans un champ de force. Cette équation d'évolution, que l'on pose en postulat, est l'équation de SCHRÖDINGER dépendante du temps. On ne montrera pas ici comment, historiquement, a pu paraître l'idée d'une telle équation à partir des équations d'évolution de la mécanique classique. Par définition même d'un postulat, cette équation ne se démontre pas. Elle n'est justifiée que par les conclusions auxquelles elle conduit, toutes en accord avec les données expérimentales.

6<sup>e</sup> postulat :

*L'évolution dans le temps de la fonction d'onde  $\psi(\vec{r}_i, t)$  représentant l'état d'un système quantique, est donnée par l'équation de Schrödinger suivante :*

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi} \quad \left( \hbar = \frac{h}{2\pi} \right)$$

*où  $\hat{H}$  est l'opérateur que l'on associe à la grandeur physique énergie totale du système.*

Pour les systèmes conservatifs qui nous intéressent dans le cadre de la liaison chimique, l'énergie totale se confond avec la fonction de HAMILTON ou hamiltonien, que l'on définit en mécanique analytique classique pour le système. D'où le nom d'opérateur hamiltonien donné le plus souvent à l'opérateur  $\hat{H}$ .

Cependant, cette équation de SCHRÖDINGER est inexploitable tant que l'on ne dispose pas de règles pratiques pour établir la correspondance entre l'énergie totale et l'opérateur  $\hat{H}$ , et, plus généralement, entre toute grandeur physique A et son opérateur  $\hat{A}$ .

#### B.4. Postulat de correspondance grandeur physique - opérateur :

Plusieurs représentations sont possibles pour les opérateurs, représentations qui conduisent toutes aux mêmes résultats concernant les observations expérimentales. Nous ne donnons, ici, que la représentation la plus utilisée, souvent appelée représentation de SCHRÖDINGER, qui sera seule nécessaire pour développer les notions concernant la liaison chimique.

7<sup>e</sup> postulat :

L'opérateur  $\hat{A}$ , qui décrit une grandeur physique A, peut s'obtenir en remplaçant, dans l'expression classique

$A(\vec{r}_i, \vec{p}_i, t)$ , les grandeurs  $\vec{r}_i$  et  $\vec{p}_i$  par les opérateurs  $\vec{\hat{r}}_i$  et  $\vec{\hat{p}}_i$  suivants :

$$\vec{\hat{r}}_i = \vec{r}_i; \quad \vec{\hat{p}}_i = -i\hbar \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial x_i} \\ \frac{\partial}{\partial y_i} \\ \frac{\partial}{\partial z_i} \end{array} \right. = -i\hbar \vec{\nabla}_i \quad (\hbar = \frac{\hbar}{2\pi})$$

L'opérateur  $\vec{\hat{r}}_i$  correspond à une simple multiplication par  $\vec{r}_i$ , cependant que l'opérateur quantité de mouvement est proportionnel à l'opérateur différentiel  $\vec{\nabla}$ .

#### Remarque.

L'opérateur  $\hat{A}$  doit être hermitique (valeurs propres réelles). Cependant les produits d'opérateurs hermitiques ne sont pas

généralement hermitiques : en particulier  $\hat{\vec{r}}_i \vec{p}_i$  n'est pas hermitique. Pour obtenir  $\hat{A}$  hermitique, on « symétrise » convenablement l'expression classique  $A(\vec{r}_i, \vec{p}_i, t)$ . On remplace par exemple les produits tels que  $\vec{r}_i \cdot \vec{p}_i$  par la forme classiquement équivalente  $1/2 (\vec{r}_i \cdot \vec{p}_i + \vec{p}_i \cdot \vec{r}_i)$ , l'opérateur  $1/2 (\vec{r}_i \vec{p}_i + \vec{p}_i \vec{r}_i)$  étant hermitique.

Les sept postulats que l'on vient d'énoncer, appliqués au modèle planétaire de l'atome ou de la molécule, doivent conduire à des résultats beaucoup plus cohérents avec les observations que les lois de la physique classique. On montrera cependant, plus loin, que certaines propriétés moléculaires restent non interprétables dans le cadre précédent. On doit alors modifier par postulat le modèle classique : on introduira le spin des particules et l'on indiquera comment résoudre le problème des particules identiques.

### C. EXEMPLES D'APPLICATION DES POSTULATS : NOTION D'ETAT STATIONNAIRE D'UNE MOLECULE ; DESCRIPTION QUANTIQUE DE L'ATOME D'HYDROGENE.

#### C.1. Etats stationnaires d'une molécule :

Pour étudier quantiquement une molécule, les postulats montrent qu'il faut tout d'abord définir un modèle classique et exprimer l'énergie totale associée à ce modèle, de manière à pouvoir définir un opérateur hamiltonien  $\hat{H}$ . On laissera de côté, pour l'instant, les problèmes posés par les spins des particules et par l'existence de particules identiques.

##### a) MODELE ET LOIS CLASSIQUES.

Classiquement la molécule est constituée par un ensemble d'électrons et de noyaux en interaction. Les forces d'interaction (essentiellement coulombiennes) entre les N particules dérivent d'une énergie potentielle du système  $V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ , fonction des positions de l'ensemble des particules. L'énergie totale de la molécule est la somme de l'énergie cinétique T de toutes les particules et de cette énergie potentielle :

$$E = H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2 m_i} + V(\vec{r}_i) \quad [V(\vec{r}_i) \equiv V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)]$$

## b) ETUDE QUANTIQUE.

D'après le premier postulat, l'état du système est décrit par une fonction d'onde  $\psi(\vec{r}_i, t)$  qui obéit d'après le 6<sup>e</sup> postulat à l'équation de SCHRÖDINGER dépendante du temps :

$$i \hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}_i, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(\vec{r}_i, t).$$

L'opérateur hamiltonien  $\hat{H}$  s'écrit d'après le 7<sup>e</sup> postulat de correspondance :

$$\hat{H} = \sum_i \frac{\overset{\rightarrow}{p}_i^2}{2 m_i} + V(\vec{r}_i) = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2 m_i} \Delta_i + V(\vec{r}_i)$$

où  $\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$  est le laplacien relatif aux coordonnées de la particule  $i$ .

La fonction d'onde  $\psi(\vec{r}_i, t)$  de l'état du système est donc déterminée par l'équation différentielle suivante :

$$i \hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}_i, t)}{\partial t} = \left[ -\sum_i \frac{\hbar^2}{2 m_i} \Delta_i + V(\vec{r}_i) \right] \psi(\vec{r}_i, t).$$

Pour étudier la liaison chimique, on recherche des états particuliers de la molécule dans lesquels l'énergie a une valeur parfaitement déterminée. D'après les 3<sup>e</sup> et 4<sup>e</sup> postulats, ces états ne peuvent être que des états propres  $u_n(\vec{r}_i, t)$  de l'opérateur  $\hat{H}$  associé à l'énergie et ils sont définis par l'équation aux valeurs propres de  $\hat{H}$ , encore appelée équation de SCHRÖDINGER indépendante du temps :

$$\hat{H} u_n(\vec{r}_i, t) = E_n u_n(\vec{r}_i, t).$$

La dépendance temporelle de cette fonction d'onde particulière  $u_n(\vec{r}_i, t)$  peut être trouvée facilement si l'on remarque qu'elle obéit aussi à l'équation de SCHRÖDINGER dépendante du temps :

$$i \hbar \frac{\partial u_n(\vec{r}_i, t)}{\partial t} = \hat{H} u_n(\vec{r}_i, t) = E_n u_n(\vec{r}_i, t).$$

On trouve :

$$u_n(\vec{r}_i, t) = \psi_n(\vec{r}_i) e^{-i \frac{E_n t}{\hbar}}$$

où  $\psi_n(\vec{r}_i)$  est une fonction ne dépendant plus que des positions des particules et qui satisfait l'équation différentielle indépendante du temps suivante :

$$\hat{H} \psi_n(\vec{r}_i) = E_n \psi_n(\vec{r}_i).$$

La résolution de cette équation aux valeurs propres conduit aux valeurs d'énergie  $E_n$  de la molécule correspondant à des

fonctions propres  $\psi_n(\vec{r}_i)$  ayant un comportement « convenable » : fonctions définies, continues, de carrés sommables. Ce sont ces valeurs d'énergie qui constituent les valeurs d'énergie possibles pour la molécule. Si elles forment une suite discrète, les niveaux d'énergie de la molécule sont aussi en suite discrète. Les états correspondants de la molécule représentés par :

$$u_n(\vec{r}_i, t) = \psi_n(\vec{r}_i) e^{-i \frac{E_n t}{\hbar}}$$

où dépendances temporelle et spatiale se séparent, sont appelés états stationnaires de la molécule. Remarquons que dans ces états particuliers où l'énergie a une valeur sûre  $E_n$ , la densité de probabilité  $|u_n(\vec{r}_i, t)|^2 = |\psi_n(\vec{r}_i)|^2$  est indépendante du temps.

La résolution de l'équation aux valeurs propres de  $\hat{H}$  et la détermination de l'ensemble des valeurs  $E_n$ , constitue le problème central du traitement quantique de la liaison chimique. Malheureusement, dans pratiquement tous les cas, cette équation est trop complexe pour être résolue exactement et des méthodes approchées de résolution dont certaines seront données plus loin, doivent être nécessairement développées.

## C.2. Traitement quantique de l'atome d'hydrogène :

L'atome d'hydrogène peut être considéré comme la molécule élémentaire : un noyau, un électron. L'étude de son traitement quantique est fondamentale pour la liaison chimique pour deux raisons essentiellement : l'équation aux valeurs propres de l'énergie est suffisamment simple pour que l'on calcule des solutions

exactes (dans le cadre de l'approximation non relativiste, lorsque l'on néglige spin des particules et interaction avec le rayonnement, tout au moins); en outre et surtout, les fonctions d'onde correspondantes de ces états stationnaires dont l'expression sert à l'élaboration d'orbitales atomiques, vont être utilisées pour la construction de fonctions d'onde approchées d'états stationnaires de molécules complexes.

#### a) DÉTERMINATION DES ÉTATS STATIONNAIRES.

Dans l'approximation, que nous ne discutons pas ici, où le rapport masse du proton/masse de l'électron tend vers l'infini, le proton est supposé immobile au centre de masse du système et la seule variable du système est la position  $\vec{r}$  de l'électron par rapport au proton. L'équation aux valeurs propres de l'énergie du système se réduit alors à :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{e^2}{r} \right] \psi_n(\vec{r}) = E_n \psi_n(\vec{r}) \text{ avec } r = |\vec{r}| \text{ et } e^2 = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}$$

( $q = 1,6 \times 10^{-19}$  C).

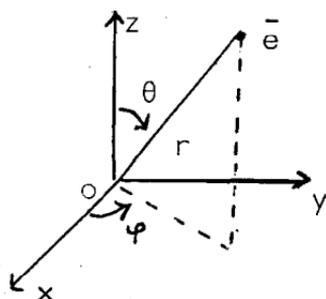
La résolution de cette équation différentielle, que l'on pourra trouver dans tout manuel de mécanique quantique, conduit aux résultats très classiques suivants : les valeurs possibles  $E_n$  pour l'énergie de l'atome d'hydrogène (c'est-à-dire celles pour lesquelles  $\psi_n$  a un bon comportement) sont données par :

$$E_n = \frac{E_B}{n^2} \text{ avec } n = 1, 2, \dots \text{ et } E_B = -m_e \frac{e^4}{2\hbar^2}.$$

$E_B$  représente l'énergie trouvée par BOHR dans son modèle classique de l'atome d'hydrogène, lorsque l'électron est dans son orbite la plus basse. Cependant, à chaque valeur d'énergie (pour  $n \neq 1$ ) sont attachées plusieurs fonctions d'onde  $\psi_n(\vec{r})$  possibles (chaque valeur d'énergie est dégénérée). Ces différentes fonctions propres sont exprimées, en coordonnées sphériques (en raison de la symétrie du problème) repérant la position  $\vec{r}$  de l'électron, sous la forme suivante :

$$\psi_{n, l, m}(r, \vartheta, \psi) = A R_{n l}(r) Y_{l m}(\vartheta, \psi)$$

où  $l, m$  sont des nombres quantiques différenciant les divers états possibles associés à une même énergie  $E_n$ , donc à une valeur de  $n$  donnée.



$n$  entier  $> 0$  est appelé nombre quantique principal,  
 $l$  entier  $\geq 0$  et  $< n$  est le nombre quantique azimutal,  
 $m$  entier tel que  $|m| \leq l$  est le nombre quantique magnétique.

Pour  $n$  donné, il existe  $n$  fonctions  $R_{n,l}(r)$  différentes et, pour chaque fonction  $R_{n,l}(r)$  ( $n$  et  $l$  donnés), il existe  $(2l+1)$  fonctions  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  différentes. Pour chaque valeur  $E_n$  d'énergie, on montre alors aisément qu'il existe  $n^2$  fonctions propres associées distinctes. On dit que la dégénérescence  $g$  du niveau d'énergie  $E_n$  est  $n^2$ .

Ces résultats sont illustrés sur le diagramme classique des niveaux d'énergie où l'on a distingué, pour chaque valeur de  $n$ , les différentes valeurs possibles de  $l$  qui conduisent aux dénominations des états :  $l = 0$ , état  $s$ ;  $l = 1$ , état  $p$ ;  $l = 2$ , état  $d$ ...

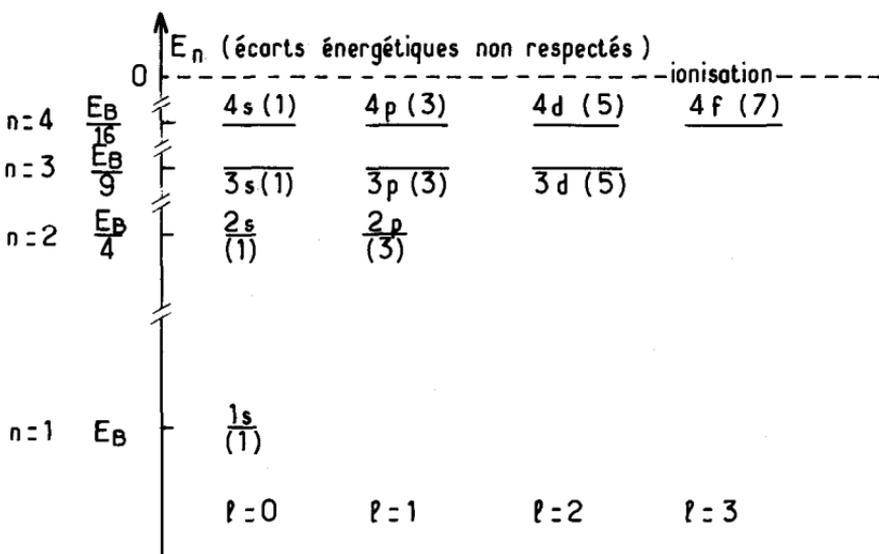


Fig. 1. — Diagramme des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène (la dégénérescence est notée entre parenthèses).

On a noté entre parenthèses la dégénérescence (dite essentielle) de chaque état de  $l$  déterminé :  $s = 0, g = 2l + 1 = 1$  ;  $s = 1, g = 2l + 1 = 3, \dots$

Les fonctions radiales  $R_{nl}(r)$  et les fonctions angulaires  $Y_{lm}(\vartheta, \psi)$ , (appelés harmoniques sphériques) sont connues pour tout couple  $n, l$  ou  $l, m$ . On donne, ci-après, à titre d'exemple, les fonctions correspondant aux premiers de ces couples :

$$R_{10}(r) = e^{-r/a_0}; R_{20}(r) = \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0}; R_{21}(r) = \frac{r}{2a_0} e^{-r/2a_0}, \dots$$

où  $a_0 = \frac{4\pi\epsilon \cdot \hbar^2}{m_e Y^2}$  est le rayon de la première orbite de BOHR :

$a_0 = 0,0529$  nm (les distances sont souvent exprimées en mécanique quantique en unités atomiques :  $a_0 = 1$  u. a.).

$$\begin{array}{ll} Y_{00}(\vartheta, \varphi) = 1 & l = 0 \\ Y_{10}(\vartheta, \varphi) = \cos \vartheta & Y_{1\pm 1} = \sin \vartheta e^{\pm i\psi} & l = 1 \\ Y_{20}(\vartheta, \varphi) = 3 \cos^2 \vartheta - 1 & Y_{2\pm 1} = \sin \vartheta \cos \vartheta e^{\pm i\psi} \\ & Y_{2\pm 2} = \sin^2 \vartheta e^{\pm 2i\psi} & \left. \vphantom{Y_{2\pm 1}} \right\} l = 2 \end{array}$$

La constante  $A$  intervenant dans l'expression de la fonction propre  $\psi_{nlm}$  doit être calculée pour assurer la condition de normalisation  $\int_{\infty} |\psi_{nlm}|^2 dv = 1$ .

Les fonctions  $u_{n,l,m}(\vec{r}, t) = \psi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi) e^{-i \frac{E_n t}{\hbar}}$  sont donc les fonctions d'onde représentatives des états stationnaires, d'énergie  $E_n = \frac{E_B}{n^2}$  de l'atome d'hydrogène. Leurs dépendances

spatiales  $\psi_{n,l,m}(r, \vartheta, \psi)$ , dont nous venons de préciser la forme, sont souvent appelées *orbitales atomiques*. Étant donnée leur importance dans la construction de la fonction d'onde associée à l'état stationnaire d'une molécule, on précise maintenant leur signification et leurs représentations.

## b) ORBITALES ATOMIQUES.

### b<sub>1</sub>) Généralités.

D'après les considérations précédentes, l'interprétation physique des orbitales atomiques est évidente. La probabilité  $P(r, \vartheta, \varphi) dv$  de trouver l'électron dans le volume élémentaire  $dv$  entourant le point  $r, \vartheta, \varphi$  est déterminée par :

$$\begin{aligned} P(r, \theta, \varphi) dv &= |u_{n, l, m}(\vec{r}, t)|^2 dv = |\psi_{n, l, m}(\vec{r})|^2 dv \\ &= |A|^2 |R_{n, l}(r)|^2 |Y_{l, m}(\theta, \varphi)|^2 dv \end{aligned}$$

Le nombre d'orbitales atomiques n'est pas, en fait, limité aux seules fonctions  $\psi_{n, l, m}(\vec{r})$  précédemment définies. Nous avons remarqué que chaque niveau d'énergie  $E_n$  est  $n^2$  fois dégénéré. Une combinaison linéaire de deux états quelconques de même valeur de  $n$ , mais de différentes valeurs de  $l$  et  $m$ , est aussi un état propre du système, associé à la même valeur propre  $E_n$ , puisque :

$$\hat{H}(\lambda_1 \psi_{n, l_1, m_1} + \lambda_2 \psi_{n, l_2, m_2}) = E_n(\lambda_1 \psi_{n, l_1, m_1} + \lambda_2 \psi_{n, l_2, m_2}).$$

Plus généralement, une combinaison linéaire quelconque des  $n^2$  fonctions propres associées à  $E_n$  est encore une fonction propre associée à  $E_n$ . On peut ainsi définir un grand nombre d'états stationnaires (linéairement indépendants), de même valeur d'énergie  $E_n$ , pour lesquels les différentes valeurs de  $l$  (\*) et de  $m$  ne sont plus définies. En particulier, on pourra construire des orbitales atomiques réelles à partir de combinaisons linéaires des orbitales complexes précédentes. Les fonctions d'onde  $\psi(r, \theta, \varphi)$  correspondantes sont encore des orbitales atomiques caractérisées par des probabilités de présence parfaitement différentes de celles précédemment indiquées.

La représentation graphique de ces probabilités de présence est intéressante lorsque l'on désire faire un choix judicieux d'orbitales atomiques pour former une fonction d'onde moléculaire. Cependant, une telle représentation pose un problème dans la mesure où chaque point de l'orbitale est caractérisé par 4 paramètres : les coordonnées du point  $r, \theta, \varphi$  et  $|\psi|$  qui donne la probabilité de présence. Pour aboutir à une représentation dans l'espace à 3 dimensions, on est donc amené, selon l'intérêt que l'on porte à tel ou tel paramètre, à fixer l'un d'entre eux. On obtient donc plusieurs représentations possibles, qu'il ne faut pas confondre, pour les orbitales atomiques. Les représentations les plus utilisées sont les suivantes :

1. Si l'on s'intéresse à la dépendance angulaire de l'orbitale, on fixe arbitrairement  $r$  et sur chaque direction  $\theta, \varphi$  on porte une longueur ayant pour valeur  $|\psi|$  (ou  $|\psi|^2$ ). Notons que l'espace dans lequel on se place ainsi, n'est pas l'espace dans lequel doit se trouver l'électron et le volume défini, dans ce cas, n'a pas la signification d'un volume « occupé » par l'électron.

2. Si l'on s'intéresse à la dépendance radiale de l'orbitale, on fixe arbitrairement  $\theta = \theta_0$   $\varphi = \varphi_0$  et l'on représente la courbe  $|\psi(r, \theta_0, \varphi_0)|$  en fonction de  $r$ .

(\*) N.D.L.R. : La valeur de  $l$  reste définie avec le choix axial des fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène.

3. Si l'on désire définir un volume dans lequel se trouve préférentiellement l'électron, on trace en coordonnées sphériques les surfaces d'égales valeurs de  $|\psi(r, \theta, \varphi)|$  ou de  $|\psi(r, \theta, \varphi)|^2$ , chaque surface étant repérée par la valeur de  $|\psi(r, \theta, \varphi)|$  correspondante.

4. Enfin, la représentation précédente conduisant à un réseau de surfaces généralement très complexes, on peut la simplifier en décidant de choisir une des surfaces précédentes. On décide arbitrairement de choisir la surface d'égales valeurs  $|\psi(r, \theta, \varphi)|_0$  telle que la probabilité de présence de l'électron à l'intérieur du volume limité par la surface soit égale à 0,9.

Cette représentation, pour laquelle on définit bien un volume de forte probabilité de présence de l'électron est la plus couramment utilisée. On ne doit pas la confondre avec la première, elle-même très employée.

Pour illustrer les considérations précédentes, on donne ci-après les représentations des orbitales atomiques les plus classiques.

#### *b<sub>2</sub>) Orbitales s et p.*

En définissant le système de coordonnées sphériques, on a privilégié la direction de l'axe Oz. Si l'on désire obtenir des orbitales *p*, par exemple, dans lesquelles les trois axes jouent des rôles identiques, on ne peut choisir directement les états  $\psi_{n, l, m}$ . On choisira les combinaisons linéaires des  $\psi_{n, l, m}$  qui conduisent à des dépendances angulaires, réelles d'une part, et similaires à celles des coordonnées *z*, *x*, *y* d'autre part. On définit classiquement les orbitales *s* et *p* de la manière suivante :

$$s : \psi_s = \psi_{n, 0, 0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R_{n, 0}(r)$$

$$p_z : \psi_{p_z} = \psi_{n, 1, 0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n, 1}(r) \cos \theta$$

$$p_x : \psi_{p_x} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \psi_{n, 1, 1} + \psi_{n, 1, -1} \right] = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} R_{n, 1}(r) \sin \theta \cos \varphi$$

$$p_y : \psi_{p_y} = \frac{-i}{\sqrt{2}} \left[ \psi_{n, 1, 1} - \psi_{n, 1, -1} \right] = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} R_{n, 1}(r) \sin \theta \sin \varphi.$$

En représentation 1 ( $r$  fixée ;  $|\psi|$  portée dans la direction  $\vartheta, \psi$ ), la valeur de  $n$  n'intervient pas (\*). L'orbitale  $s$  est une sphère centrée sur l'origine ( $\psi_s$  indépendant de  $\vartheta, \psi$ ). L'orbitale  $p_z$  est représentée par deux sphères tangentes en  $O$ , ayant leurs centres sur  $Oz$ . Comme souhaité, les représentations 1 des orbitales  $p_x, p_y$  se déduisent par simple permutation des axes, de l'orbitale  $p_z$ .

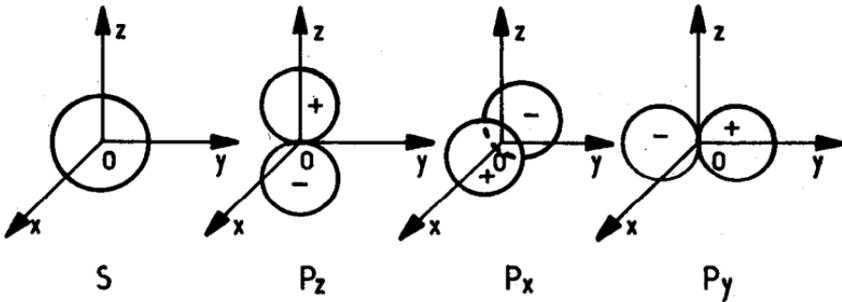


Fig. 2. — Représentation (1) :  $r$  est fixé. On porte  $|\psi|$  dans la direction  $\vartheta, \varphi$  (le signe de  $\psi$  complète les données de la figure).

En représentation 2, on doit distinguer les différentes valeurs de  $n$  ( $\vartheta, \varphi$  fixés ;  $R_{nl}(r)$  tracé en fonction de  $r$ ). Sur le graphique, sont reportées les dépendances radiales pour les deux premières orbitales  $s$  ( $n = 1, n = 2$ ) et pour la première orbitale  $p$  :  $n = 2$ . Il faut remarquer que, seulement pour les orbitales  $s$ , la densité de probabilité de présence ne tend pas vers 0 à l'ori-

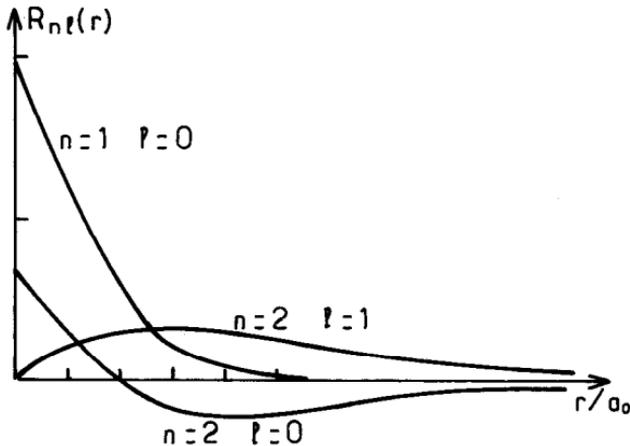


Fig. 3. — Représentation (2) :  $\vartheta$  et  $\varphi$  sont fixés. Variations de  $R_{nl}$  avec  $r$ .

(\*) *N.D.L.R.* : Remarquons que pour  $n = 0$ , il n'existe pas d'orbitales  $p$  et que pour  $n > 1$ , il existe d'autres orbitales que  $s$  et  $p$  ( $d$  par exemple).

gine. Ceci donnera aux « électrons  $s$  » des propriétés tout à fait originales par rapport aux autres électrons.

Remarquons que la densité radiale de probabilité de présence définie par :  $D(r) = 4\pi r^2 R_{nl}^2(r)$  qui est utilisée pour beaucoup d'applications, s'annule en  $r = 0$ . En fig. 4, la densité radiale est représentée pour les mêmes valeurs de  $n$  et  $l$  qu'en fig. 3.

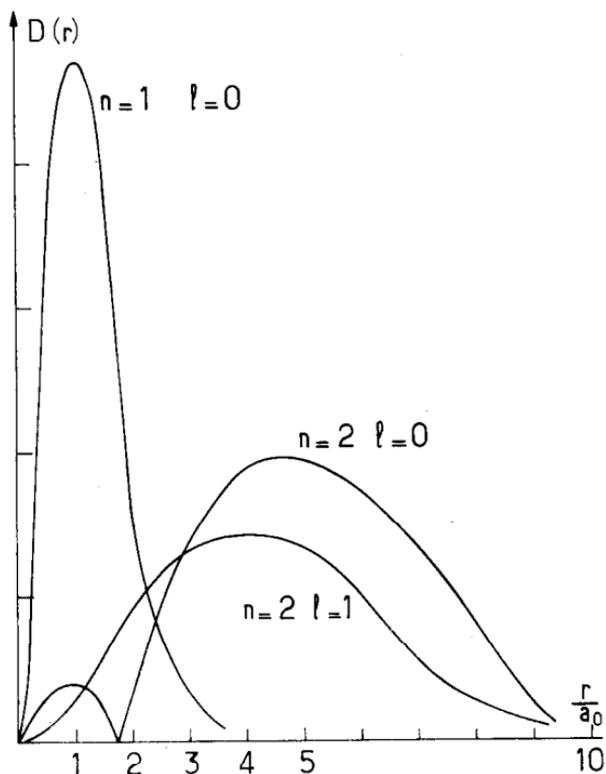


Fig. 4. — Représentation (2) :  $\theta$  et  $\varphi$  sont fixés. Variations de  $D(r) = 4\pi r^2 R_{nl}^2(r)$  avec  $r$ .

La représentation 3 (surfaces d'égales valeurs de  $|\psi|$ ) est donnée pour les orbitales  $s$  et  $p_z$ . Pour  $s$ , il s'agit de sphères concentriques centrées en  $O$ , pour  $p_z$  de surfaces de révolution autour

de  $Oz$ . Les valeurs de  $\alpha$  indiquées, donnent le rapport  $\alpha = \frac{|\psi|}{|\psi_{pz}|_{max}}$ .

On obtiendrait une représentation analogue des orbitales  $p_x$  et  $p_y$  autour de  $Ox$  et  $Oy$ .

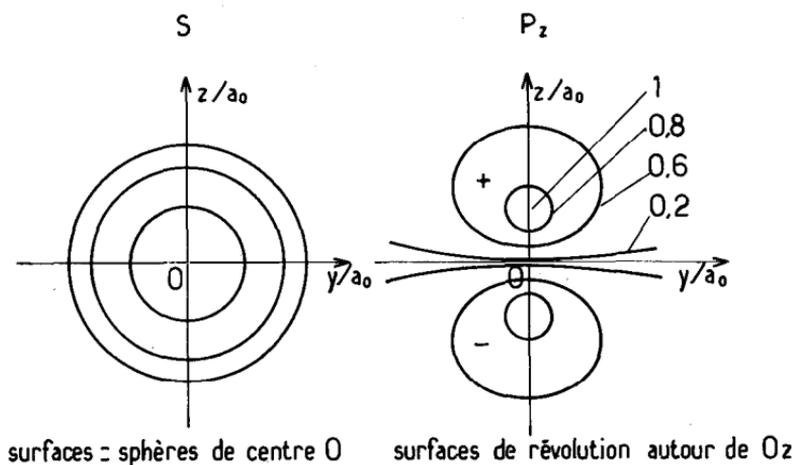


Fig. 5. — Représentation (3) : surfaces iso  $|\psi|$ .

En représentation 4 (surface d'égaux valeurs  $|\psi|_0$  particulière), on a choisi, parmi les surfaces précédentes, celle qui permet d'isoler un volume dans lequel on aura une probabilité de 0,9 de trouver l'électron (valeur particulière  $\alpha_0$ ). Les orbitales  $p_x$  et  $p_y$  se déduisent de  $p_z$  par simple permutation d'axes.

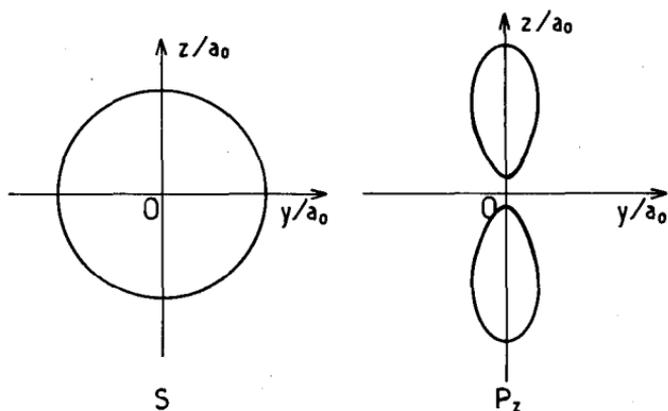


Fig. 6. — Représentation (4) : surfaces iso  $|\psi|$  tel que la probabilité de présence dans le volume délimité soit 0,9.

#### D. NECESSITE DE L'INTRODUCTION DU SPIN DE L'ELECTRON.

La description quantique précédente de l'atome d'hydrogène permet de rendre compte relativement correctement des spectres

observés. Cependant, les détails des spectres (structure fine et hyperfine des raies, par exemple) ne sont pas retrouvés. En fait, comme nous l'avons indiqué, l'équation de SCHRÖDINGER est uniquement valable en mécanique non relativiste et nous sommes partis d'une analyse non relativiste de l'énergie en considérant

des énergies cinétiques sous la forme  $\frac{p^2}{2m}$ . On peut calculer,

*a posteriori*, avec ce traitement non relativiste, la valeur moyenne de l'énergie cinétique  $\langle \hat{T} \rangle$  et la comparer à l'énergie relati-

viste totale de la particule. Le rapport trouvé  $\frac{\langle \hat{T} \rangle}{m_e c^2} \simeq 10^{-4}$ ,

montre que si l'approximation non relativiste peut être considéré comme raisonnable, les corrections relativistes ne doivent pas être tout à fait négligeables. On est donc conduit à rechercher une équation d'évolution de  $\psi$  qui soit invariante par transformation de LORENTZ, contrairement à l'équation de SCHRÖDINGER. On constate alors qu'il est impossible de déterminer une équation relativiste convenable (équation de DIRAC) si l'électron est uniquement caractérisé par sa charge  $e$  et sa masse au repos  $m_e$ ; il faut rajouter à cette particule une nouvelle propriété intrinsèque, sans équivalent classique, le spin, qui est un moment cinétique intrinsèque de la particule.

Une fois ce spin introduit pour des raisons de cohérence de la théorie relativiste de DIRAC, on peut le prendre en compte, selon PAULI, dans le cadre d'une théorie non relativiste s'appuyant sur l'équation de SCHRÖDINGER. Cette théorie rend correctement compte, en particulier, de la structure fine des raies spectrales.

L'état de l'électron ne peut plus être défini seulement par une fonction de la position de la particule appartenant à l'espace vectoriel  $F$  précédemment introduit. Il faudra compléter cette définition par une fonction déterminant l'état de spin de la particule et appartenant à un espace de spin  $F_s$ , relatif à une variable de spin qu'il faut préciser. On postule ces caractéristiques du spin, qui sont suggérées par des analyses expérimentales concernant la structure fine par exemple.

8<sup>e</sup> postulat :

L'électron est une particule possédant un spin  $\frac{1}{2}$ .

L'opérateur associé au spin est un moment cinétique  $\hat{S}$ . Les

deux fonctions propres de  $\hat{S}_z$  définissent un espace à 2 dimensions  $F_s$  des états de spin :

$$\hat{S}_z \alpha = \frac{1}{2} \hbar \alpha \quad \hat{S}_z \beta = -\frac{1}{2} \hbar \beta \quad (*)$$

8<sup>e</sup> postulat (suite) :

L'espace  $E$  des états de l'électron est alors constitué par le produit de deux espaces :  $F$  relatif à la position de la particule,  $F_s$  relatif à son spin, noté  $F \times F_s$ . Chaque opérateur relatif à la position laisse invariant l'état de spin ; chaque opérateur relatif au spin laisse invariant la fonction d'onde de position de la particule.

On pourra donc représenter un état quelconque de l'électron dans cet espace  $E$  élargi de la manière suivante : puisque l'on sait que l'ensemble des fonctions  $\psi_{n,l,m}(\vec{r})$  forme une base dans  $F$ , que l'on a postulé que  $\alpha$  et  $\beta$  forment une base dans  $F_s$ , une base de  $E = F \times F_s$  pourra être constitué par  $\psi_{n,l,m}(\vec{r})\alpha$  et  $\psi_{n,l,m}(\vec{r})\beta$  appelées spin-orbitales atomiques. L'état quelconque  $\phi$  de  $E$  pourra ainsi s'écrire en développement sur cette base en vertu du 2<sup>e</sup> postulat :

$$\phi = \left[ \sum_{n,l,m} C_{n,l,m}^+ \psi_{n,l,m}(\vec{r}) \right] \alpha + \left[ \sum_{n,l,m} C_{n,l,m}^- \psi_{n,l,m}(\vec{r}) \right] \beta.$$

Les considérations précédentes sont essentiellement relatives au cas de l'atome d'hydrogène où un seul électron intervient. Lorsque l'on considère les systèmes plus complexes (atomes à plusieurs électrons ou molécules), on se heurte à un problème difficile qu'il faut traiter : celui des particules identiques.

## E. SYSTEMES DE PARTICULES IDENTIQUES.

Les différents électrons participant à la liaison chimique dans une molécule sont indiscernables et l'on peut permuter ces électrons sans changer l'état physique du système considéré. Les postulats précédemment énoncés sont incapables de lever les ambiguïtés concernant les mesures de grandeurs physiques, qui résultent de telles permutations. On peut montrer ceci facilement dans le cas le plus simple d'un système à 2 électrons.

(\*) N.D.L.R. :  $S_z$  est l'opérateur associé à la composante de  $\vec{S}$  sur l'axe  $Oz$ .

Soit  $\psi(1,2)$  une fonction d'onde totale (spins inclus) représentative de l'état du système dans l'espace  $E = E^{(1)} \times E^{(2)}$  produit des espaces relatifs à chacun des deux électrons (1) et (2). L'indiscernabilité des 2 particules implique que  $\psi(2,1)$  décrive le même état du système. Plus généralement alors, n'importe quelle combinaison linéaire :  $\phi(1,2) = a\psi(1,2) + b\psi(2,1)$  doit aussi représenter le même état.

Or, on peut montrer aisément que les propriétés physiques du système (résultats de certaines mesures, par exemple) sont dans ce cas dépendantes de  $a$  et de  $b$ . Il en résulte une incohérence évidente : pour un même état du système, on ne peut pas trouver des propriétés physiques dépendant du choix que l'on a fait pour les constantes  $a$  et  $b$  servant à le décrire. Il faut nécessairement que la correspondance état du système-propriétés physiques soit univoque. Pour ces électrons (et plus généralement pour toutes les particules de spin demi-entier ayant un comportement similaire : les fermions), on décide par postulat que seuls les états définis par la condition  $a = -b$  ont une existence physique. L'état  $\phi(1,2)$  ne peut alors s'écrire que sous la forme suivante :

$$\phi(1,2) = a[\psi(1,2) - \psi(2,1)] = -\phi(2,1).$$

La constante  $a$  sera déterminée de sorte que  $\phi(1,2)$  soit une fonction d'onde normalisée. Cette forme, que l'on choisit arbitrairement pour  $\phi(1,2)$ , antisymétrique par rapport à la permutation de deux particules, est justifiée par les résultats auxquels elle conduit, en accord avec les observations expérimentales.

Supposons que la fonction  $\psi(1,2)$  soit formée d'un produit de fonctions relatives à chacune des particules :

$$\psi(1,2) = \psi_1(1)\psi_2(2),$$

on obtient alors :

$$\phi(1,2) = \dots \\ \dots \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_1(2)\psi_2(1)] = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) \end{vmatrix}$$

On remarque que la fonction d'onde antisymétrisée peut être représentée par un déterminant  $2 \times 2$ , dans lequel chaque particule occupe successivement chacun des états possibles  $\psi_1, \psi_2$  (spins inclus).

On peut généraliser sans difficultés les considérations précédentes au cas de  $N$  électrons. On choisit tout d'abord par postulat le type de fonction d'onde pouvant décrire un état du système.

9<sup>e</sup> postulat :

*Lorsqu'un système est composé de N électrons, seuls les vecteurs de son espace  $E = E^{(1)} \times E^{(2)} \dots \times E^{(n)}$  qui sont antisymétriques par rapport à une transposition de deux quelconques des électrons, peuvent décrire ses états physiques.*

Le problème qui se pose alors est de construire, en pratique, ces états. On peut s'intéresser, pour déterminer une base dans E, aux états qui s'écrivent sous la forme d'un produit de fonctions d'onde monoélectroniques :

$$\psi(1, 2 \dots N) = \psi_1(1) \psi_2(2) \dots \psi_N(N).$$

Cette fonction n'est manifestement pas antisymétrique par rapport à une permutation de deux particules. Pour construire la fonction d'onde antisymétrique  $\phi_a(1, 2, \dots, N)$  recherchée, on s'inspire de la remarque faite pour le cas de deux particules qui se généralise à N particules. La fonction antisymétrique peut être représentée par un déterminant dans lequel chaque particule occupe successivement chacun des états possibles représentés par les fonctions d'onde monoélectroniques  $\psi_1, \dots, \psi_N$  :

$$\phi_a(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(N) \\ \psi_2(1) & & & \psi_2(N) \\ & & & \\ \psi_N(1) & & & \psi_N(N) \end{vmatrix}$$

On vérifie bien que ce déterminant, appelé déterminant de SLATER, a la propriété attendue de changer de signe lorsque l'on permute 2 particules, ce qui revient à échanger deux colonnes du déterminant.

Par ailleurs, ce déterminant est nul si deux lignes sont identiques, c'est-à-dire si  $\psi_i(1) = \psi_j(1)$  ( $j \neq i$ ).  $\phi(a) = 0$  n'ayant pas d'intérêt physique, on voit que les seuls états ayant une signification sont ceux pour lesquels  $\psi_j(1) \neq \psi_i(1) \forall j \neq i$ . On déduit de ce résultat le principe d'exclusion de PAULI qui apparaît comme une conséquence du postulat de symétrisation :

*Dans tout état d'un système à plusieurs électrons, deux électrons ne peuvent se trouver dans le même état individuel.*

Si l'on pouvait considérer, dans le cas de molécules ou d'atomes à plusieurs électrons, que ces électrons sont sans interaction entre eux et n'interagissent qu'avec un noyau déterminé, l'étude réalisée sur l'atome d'hydrogène montre que l'on pourrait prendre pour chaque fonction d'onde monoélectronique  $\psi_i(1)$ , l'une des spins orbitales :

$$\psi_i(1) = \psi_{n, l, m}(\vec{r}_1) \alpha_1 \quad \text{ou} \quad \psi_i(1) = \psi_{n, l, m}(\vec{r}_1) \beta_1.$$

En fait, cette approximation n'est jamais raisonnable mais l'on montre dans une autre partie de cet article qu'il est intéressant de rechercher les fonctions  $\psi_i(1)$  sous la forme d'un développement sur la base des spin-orbitales précédentes.

Nous allons maintenant aborder l'étude précise de la liaison covalente. Deux aspects différents seront successivement évoqués (nous verrons au chapitre V comment ces deux aspects peuvent être successivement adaptés à l'enseignement des classes de seconde et première) :

- 1) L'aspect quantique mécanistique qui a pour objet d'analyser au moyen de la mécanique quantique les forces qui agissent sur un noyau d'une molécule.
- 2) L'aspect quantique orbitalaire qui montre la non invariance du concept d'orbitale moléculaire pourtant continuellement utilisé au niveau de l'enseignement.

### III. THEORIES QUANTIQUES DE LA LIAISON COVALENTE

#### A. ASPECT QUANTIQUE MECANISTIQUE.

##### A.1. L'approximation de Born-Oppenheimer :

###### a) L'ÉNERGIE POTENTIELLE DES NOYAUX.

Tous les développements qui vont suivre font appel à une approximation très importante : l'approximation de BORN-OPPENHEIMER.

En supposant que les noyaux et les électrons sont des masses ponctuelles et en négligeant l'interaction spin-orbite et autres interactions relativistes, l'hamiltonien moléculaire s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN} \quad (1)$$

c'est-à-dire comme une somme d'opérateurs énergétiques.  $\hat{T}_N$  est l'opérateur associé à l'énergie cinétique des noyaux :

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{\Delta_{\alpha}}{m_{\alpha}} \quad \text{avec} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (2)$$

$\hat{T}_e$  est l'opérateur associé à l'énergie cinétique des électrons :

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \quad (3)$$

$\hat{V}_{ee}$  est l'énergie potentielle de répulsion électronique :

$$\hat{V}_{ee} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} \cdot k \quad \text{avec} \quad k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$$

en unités MKSA (4)

$\hat{V}_{eN}$  est l'énergie potentielle d'attraction électrons-noyaux :

$$\hat{V}_{eN} = -\sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} \cdot k \quad (5)$$

et  $\hat{V}_{NN}$  est l'énergie potentielle de répulsion nucléaire :

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} \cdot k. \quad (6)$$

La fonction d'onde et les énergies d'une molécule sont obtenues en résolvant l'équation aux valeurs propres appelées aussi parfois équation de SCHRÖDINGER indépendante du temps.

$$\hat{H} \Psi(q, Q) = E \Psi(q, Q) \quad (7)$$

où  $q$  et  $Q$  représentent l'ensemble des coordonnées électroniques et nucléaires.

La résolution de l'équation (7) étant pratiquement inextricable, on a recours à une approximation. Les noyaux ont une masse plus grande que celle des électrons ( $m_{\alpha} \gg m$ ). Par suite, les électrons se meuvent beaucoup plus vite que les noyaux. On peut alors considérer ces derniers fixes pendant les mouvements électroniques, ce qui revient à négliger le terme  $\hat{T}_N$  dans  $\hat{H}$ . La résolution de l'équation (7) peut alors être menée en deux temps. Tout d'abord dans un premier temps, on résout l'équation suivante (8) appelée « équation de SCHRÖDINGER électronique » :

$$\hat{H}_{el} \psi_{el} = U \psi_{el} \quad (8)$$

avec :

$$\hat{H}_{el} = \hat{H} - \hat{T}_N.$$

$\psi_{el}$  est la fonction d'onde associée à l'énergie  $U$ . Ce sont les fonctions propres de l'opérateur  $\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN}$ .  $V_{NN}$  ne dépendant pas des coordonnées électroniques, est un terme purement classique, les noyaux étant fixes puisqu'il n'y a aucun terme cinétique nucléaire dans  $H_{el}$ . On peut alors résoudre l'équation :

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN}) \psi_{el} = E_{el} \psi_{el} \quad (9)$$

et ajouter  $V_{NN}$  à  $E_{el}$  afin d'obtenir  $U$ .

Pour chaque position des noyaux, on peut résoudre (9). L'énergie  $U$  obtenue dépend donc de la position de ceux-ci. La fonction d'onde électronique  $\psi_{el}$  dépend elle aussi paramétriquement des coordonnées nucléaires. La seconde partie de cet exposé va se rapporter à la résolution de (9). La fonction  $U = U(Q)$  possède souvent un minimum. Les coordonnées  $Q_m$  correspondant à ce minimum sont les caractéristiques géométriques de la molécule en question. Par exemple, dans le cas d'une molécule diatomique telle que  $H_2$ , seule la distance internucléaire  $R$  est ce paramètre géométrique. Dans l'état fondamental, la fonction  $U(R)$  a l'allure suivante (fig. 7).  $R_e$  est la distance d'équilibre. Elle vaut 0,074 nm dans le cas de  $H_2$ .  $D_e$  est la profondeur du puits énergétique. C'est l'énergie qu'il faut fournir à la molécule diatomique pour la dissocier (2). Dans le cas de  $H_2$ ,  $D_e = 4,74$  eV, on va voir plus loin que les méthodes de la chimie quantique permettent d'atteindre ce minimum et par suite de connaître les géométries moléculaires.

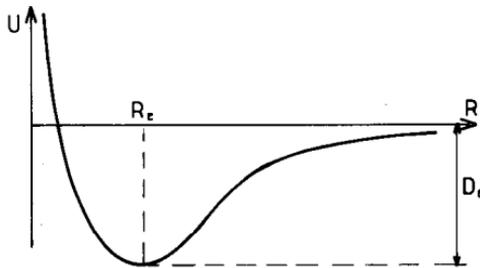


Fig. 7. — Variation de l'énergie  $U$  avec la distance internucléaire  $R$ .

(2) Ce n'est, en fait, pas tout à fait correct car même au zéro absolu, il existe une énergie de vibration résiduelle  $1/2 h\nu$  ( $\nu$  étant la fréquence de cette vibration). Il s'ensuit que l'énergie de dissociation est  $D_0 = D_e - 1/2 h\nu$ .

La résolution de (9) étant supposée réalisée, comment, dans un second temps, connaître les mouvements nucléaires ? La grande vitesse des électrons leur permet de s'adapter à chaque mouvement des noyaux. Par suite,  $U(Q)$  peut être considérée comme étant l'énergie potentielle des noyaux en mouvement. On se propose alors de résoudre l'équation de SCHRÖDINGER des noyaux :

$$\hat{H}_N \psi_N(Q) = E \psi_N(Q) \quad (10)$$

avec  $\hat{H}_N = \hat{T}_N + \hat{U}(Q)$ .

C'est la seconde partie de la résolution de l'équation (7), compte tenu de cette approximation.

$E$  est l'énergie totale de la molécule. Cette séparation des mouvements électroniques et nucléaires revient à écrire la fonction d'onde totale sous la forme :

$$\psi = \psi_{el}(q, Q) \cdot \psi_N(Q). \quad (11)$$

Nous supposerons valable cette approximation dans la suite de cet exposé. Nous développerons ultérieurement uniquement la résolution de l'équation (8) ou (9).

#### b) LA DENSITÉ ÉLECTRONIQUE.

Dans le cadre de l'approximation de BORN-OPPENHEIMER, nous venons de voir que la fonction d'onde électronique  $\psi_{el}$  était solution des équations électroniques (8) et (9).

Cette fonction, dépendant paramétriquement des coordonnées nucléaires, contient l'information sur un système isolé à noyaux fixes. En particulier, on peut déduire de  $\psi_{el}$  la densité volumique de probabilité de présence électronique  $\rho(x, y, z)$ .  $\rho(x, y, z)$  est définie par la relation (3) :

$$\rho(x, y, z) = n \int_{\substack{\text{espace} \\ \text{spin}}} \psi_{el}^*(1, 2, \dots, n) \psi_{el}(1, 2, \dots, n) dv_2 dv_3 \dots dv_n \quad (12)$$

$\psi_{el}$  est la fonction d'onde électronique d'un système à  $n$  électrons. C'est donc une fonction de  $4n$  coordonnées :  $3n$  coordonnées continues d'espace et  $n$  coordonnées discrètes de spin.  $\Sigma$  signifie <sub>spin</sub>

---

(3) Il est important de noter que cette densité est une densité mono-électronique. Le carré du module de  $\psi_{el}(1, 2, \dots, n)$  est une densité  $n$ -électronique. L'intégration progressive sur les coordonnées de 1, puis 2, 3, ...  $n-1$  particules conduit à des densités réduites à  $n-1$ ,  $n-2$ , ... 1 particule. Le terme ultime est  $\rho(x, y, z)$  défini ici.

que l'on a sommé sur toutes les coordonnées de spin des  $n$  élec-

trons.  $\int_{\text{espace}}$  signifie que l'on a intégré sur toutes les coordonnées

d'espace sauf celle de l'électron 1. (12) a, par suite, la signification suivante : c'est la densité de probabilité de présence de rencontrer n'importe quel électron en  $(x, y, z)$ , avec n'importe quel spin ( $\alpha$  ou  $\beta$ ) les  $n-1$  autres étant distribués n'importe où dans l'espace avec un spin quelconque.

La grandeur théorique  $\rho$  ainsi définie est très proche des densités électroniques (4) que l'on peut obtenir par diffraction des rayons X. Ceci est une justification *a posteriori* de l'approximation de BORN-OPPENHEIMER.

#### A.2. Interprétation newtonienne de la liaison chimique :

Une molécule est un édifice énergétiquement stable puisqu'elle correspond à un minimum de la surface d'énergie potentielle  $U(Q)$ . On se propose maintenant d'analyser les forces qui assurent cette stabilité.

La nature de la liaison chimique n'a rien de mystérieux. Elle est le résultat d'un équilibre mécanique entre des forces attractives et des forces répulsives toutes deux de nature coulombienne. En effet, la mécanique quantique à travers le théorème d'HELLMANN-FEYNMAN (démontré dans l'appendice 2), permet d'introduire une relation qui porte le nom de théorème électrostatique et qui donne l'expression de la force agissant sur un noyau  $k$  d'une molécule :

$$\vec{F}_k = -Z_k e^2 k \iiint \rho(x, y, z) \frac{\vec{r}_k}{|\vec{r}_k|^3} dx dy dz + e^2 k \sum_{l \neq k} Z_k Z_l \frac{\vec{R}_{lk}}{|\vec{R}_{lk}|^3} \quad (13)$$

$$\vec{F}_k = -\vec{A}_{eN} + \vec{R}_{NN}. \quad \left(k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)$$

Le premier terme  $\vec{A}_{eN}$  représente l'attraction électrostatique entre le noyau  $k$  de charge  $Z_k e$  et une distribution de densité de charge  $e\rho$ .  $r_k$  est le rayon vecteur entre un électron situé en  $(x, y, z)$  et le noyau  $k$ .  $\rho(x, y, z)$  est la densité électronique au point  $(x, y, z)$ .

(4) Au facteur  $e$  près.

Le second terme  $\vec{R}_{NN}$  représente la répulsion coulombienne entre le noyau  $k$  et les autres noyaux.  $\vec{R}_{lk}$  est le rayon vecteur dirigé du noyau  $l$  vers le noyau  $k$ .

La force  $\vec{F}_k$  dérive du potentiel  $U$  défini dans le cadre de l'approximation de BORN-OPENHEIMER. Il vient :

$$\vec{F}_k = -\vec{i} \frac{\partial U}{\partial x_k} - \vec{j} \frac{\partial U}{\partial y_k} - \vec{k} \frac{\partial U}{\partial z_k} \quad (14)$$

$\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$  étant les vecteurs unitaires des axes  $Ox, Oy, Oz$ .

Considérons le cas d'une molécule diatomique. La relation (13) prend une forme simplifiée. La seule composante de  $\vec{F}_k$  à prendre en compte est celle sur  $Oz$ , l'axe moléculaire, en raison de la symétrie axiale (fig. 8).

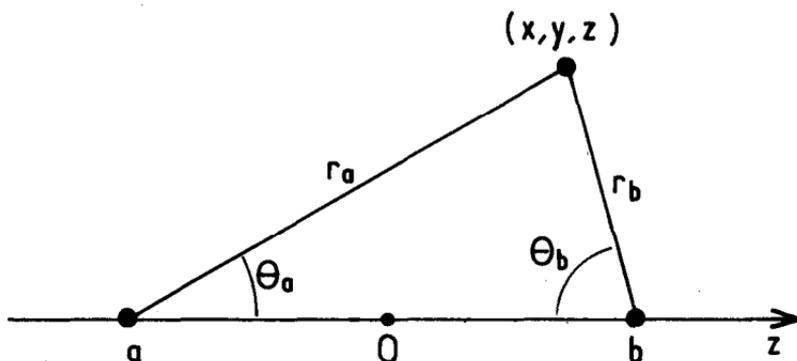


Fig. 8. — Paramètres géométriques définissant une molécule diatomique.

En utilisant la composante sur  $Oz$  de  $\vec{r}_b$  (A 12) :

$$F_{z,b} = -Z_b e^2 k \iiint \rho(x, y, b) \frac{z_b - z}{|r_b|^3} dx dy dz + \frac{Z_a Z_b e^2}{R^2} k \quad (15)$$

avec :

$$R = R_{ab} = z_b - z_a.$$

Or,  $F_{z,b}$  est liée à  $U$  par la relation :

$$F_{z,b} = -\frac{\partial U}{\partial z_b} = -\frac{dU}{dR} \cdot \frac{\partial R}{\partial z_b} = -\frac{dU}{dR} \quad (16)$$

et  $F_{z,a}$  par :

$$F_{z,a} = -\frac{\partial U}{\partial z_a} = -\frac{dU}{dR} \cdot \frac{\partial R}{\partial z_a} = -F_{z,b} \quad (17)$$

La fig. 9 représente l'allure de la courbe  $U(R)$  représentative d'un état liant. Considérons divers points de cette courbe correspondant à des distances  $R$  différentes entre les deux noyaux  $a$  et  $b$ .

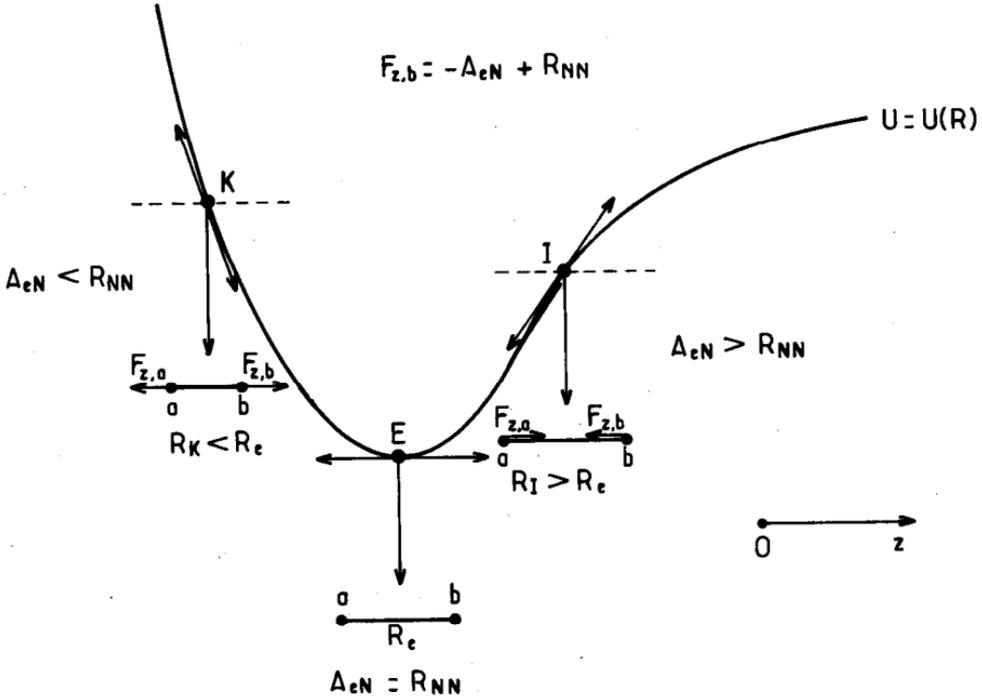


Fig. 9. — Variations de  $U(R)$  avec  $R$  pour un état liant.

Au point noté  $I$ , pour lequel  $R_I > R_e$ , la dérivée  $\frac{dU}{dR}$  est positive. Par suite,  $F_{z,a}$  est  $> 0$  et  $F_{z,b}$   $< 0$ . Les deux noyaux ont tendance à se rapprocher l'un de l'autre. La répulsion nucléaire  $|R_{NN}|$  est inférieure à l'attraction noyau-électron  $|A_{eN}|$ .

Au point noté  $K$ , on a affaire à une situation opposée. Les deux noyaux tendent à s'écarter car la dérivée  $\frac{dU}{dR}$  étant  $< 0$ ,  $F_{z,b}$  est  $> 0$ . La répulsion nucléaire  $|R_{NN}|$  l'emporte sur l'attraction électron-noyau  $|A_{eN}|$ .

Au point noté E pour lequel  $\frac{dU}{dR} = 0$ , il vient  $F_{z,a} = -F_{z,b} = 0$ . Aucune force résultante n'agit sur les deux noyaux. Le système est en équilibre. La répulsion nucléaire  $|R_{NN}|$  contrebalance l'attraction noyau-électron  $|A_{eN}|$ .

L'expression (15) de la force  $F_{z,b}$  agissant sur le noyau  $b$  peut s'écrire selon (fig. 9) :

$$F_{z,b} = -Z_b e^2 k \iiint \varrho(x, y, z) \frac{\cos \vartheta_b}{r_b^2} dx dy dz + \frac{Z_a Z_b e^2}{R^2} k \quad (18)$$

car  $z_b - z = r_b \cos \vartheta_b$ .

De la même manière, l'équation relative à  $F_{z,a}$  s'écrit à partir de (13) selon :

$$F_{z,a} = -Z_a e^2 k \iiint \varrho(x, y, z) \frac{z_a - z}{|r_a|^3} dx dy dz - \frac{Z_a Z_b e^2}{R^2} k \quad (19)$$

car  $R_{ba} = -R_{ab} = -R$ .

En notant que  $z - z_a = r_a \cos \vartheta_a$ , on aboutit à :

$$F_{z,a} = -Z_a e^2 k \iiint \varrho(x, y, z) \frac{\cos \vartheta_a}{r_a^2} dx dy dz - \frac{Z_a Z_b e^2}{R^2} k \quad (20)$$

comme  $F_{z,b} = -F_{z,a}$ , on constate que (20) et (18) conduisent à :

$$Z_a e^2 k \iiint \varrho(x, y, z) \frac{\cos \vartheta_a}{r_a^2} dx dy dz = Z_b e^2 k \iiint \varrho(x, y, z) \frac{\cos \vartheta_b}{r_b^2} dx dy dz \quad (21)$$

ce qui permet de réécrire l'expression de  $F_{z,a}$  selon :

$$F_{z,a} = \frac{-e^2}{2} k \iiint \varrho(x, y, z) \left[ \frac{Z_a \cos \vartheta_a}{r_a^2} + \frac{Z_b \cos \vartheta_b}{r_b^2} \right] \dots \dots dx dy dz - \frac{Z_a Z_b e^2}{R^2} k. \quad (22)$$

D'après (20), la composante sur Oz de la force élémentaire  $d f_{a,z}^e$  attractive agissant sur le noyau  $a$  due à l'élément de charge  $e \varrho(x, y, z) dx dy dz$  vaut :

$$d f_{a,z}^e = e^2 Z_a \varrho \frac{\cos \vartheta_a}{r_a^2} dx dy dz \cdot k. \quad (23)$$

L'élément analogue  $d f_{b,z}^e$  sur  $b$  s'écrit d'après (18) selon :

$$d f_{b,z}^e = e^2 Z_b \varrho \frac{\cos \vartheta_b}{r_b^2} dx dy dz \cdot k. \quad (24)$$

Si  $d f_{a,z}^e > d f_{b,z}^e$  c'est-à-dire si :

$$\frac{Z_a \cos \vartheta_a}{r_a^2} + \frac{Z_b \cos \vartheta_b}{r_b^2} > 0 \quad (25)$$

l'élément de charge électronique  $e \varrho dx dy dz$  tend à rapprocher  $a$  de  $b$  (fig. 10). L'équation (25) définit ainsi une région dite liante.

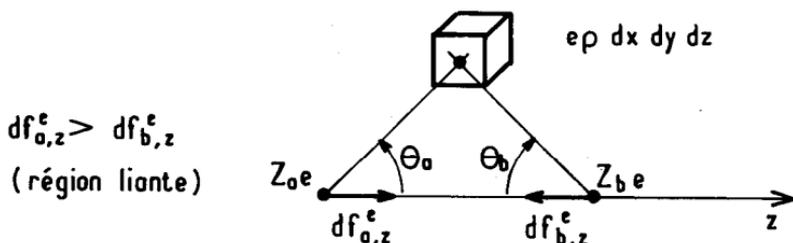


Fig. 10. — Illustration d'un effet électronique liant.

Si, au contraire  $d f_{a,z}^e < d f_{b,z}^e$ , l'élément de charge  $e \varrho dx dy dz$  tend à écarter  $b$  de  $a$  (fig. 11 a et 11 b). L'équation résultant de cette inégalité est alors :

$$\frac{Z_a \cos \vartheta_a}{r_a^2} + \frac{Z_b \cos \vartheta_b}{r_b^2} < 0. \quad (26)$$

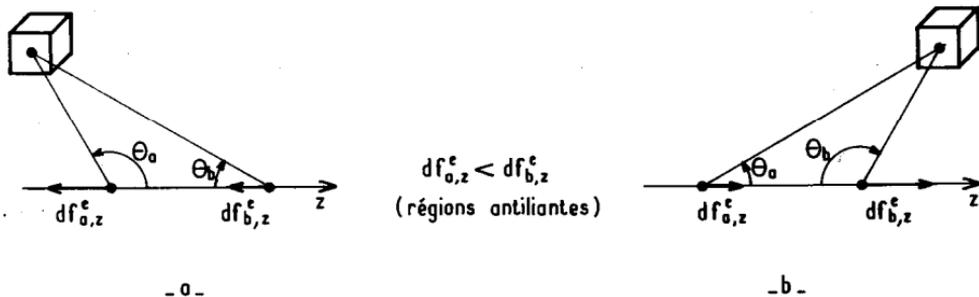


Fig. 11. — Illustration d'un effet électronique antiliant.

Elle définit une région de l'espace dite antiliante.

La surface définie par :

$$\frac{Z_a \cos \theta_a}{r_a^2} + \frac{Z_b \cos \theta_b}{r_b^2} = 0 \quad (27)$$

sépare l'espace en régions liante et antiliante.

La fig. 12 montre la section droite de ces régions dans le cas de systèmes diatomiques, homonucléaire (a) et hétéronucléaire (b).

fonction  $\frac{Z_a}{r_a^2} \cos \theta_a + \frac{Z_b}{r_b^2} \cos \theta_b$

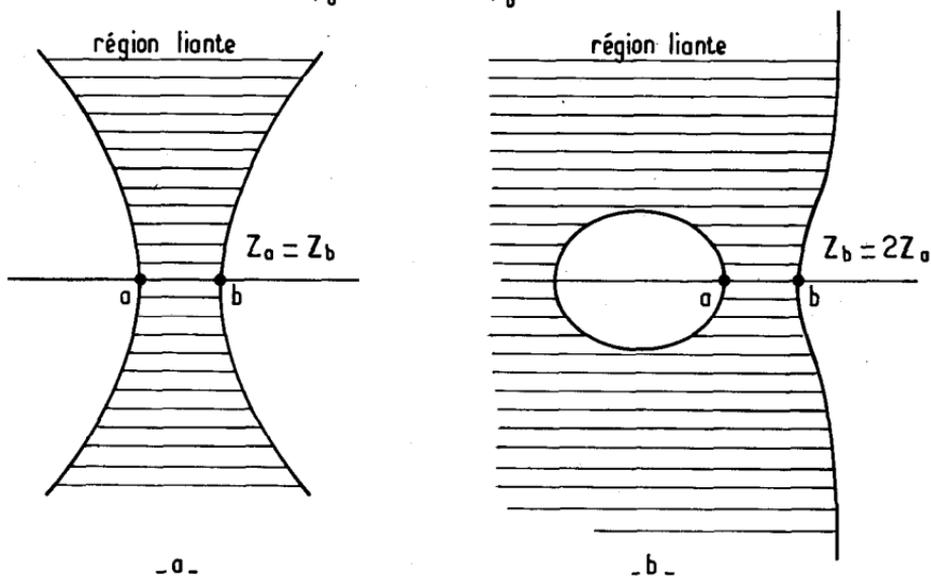


Fig. 12. — Section droite des régions liante et antiliante dans les cas :  
 a) d'une molécule diatomique homonucléaire,  
 b) d'une molécule diatomique hétéronucléaire telle que  $Z_b = 2Z_a$ .

On constate que la région liante dans le cas d'une molécule diatomique homonucléaire se trouve entre les noyaux. Une charge placée dans cette région tend à tirer les noyaux l'un vers l'autre. Au contraire, une charge placée à l'extérieur de l'espace internucléaire tend à séparer ceux-ci car elle exerce une attraction plus forte sur le noyau le plus proche d'elle que sur l'autre.

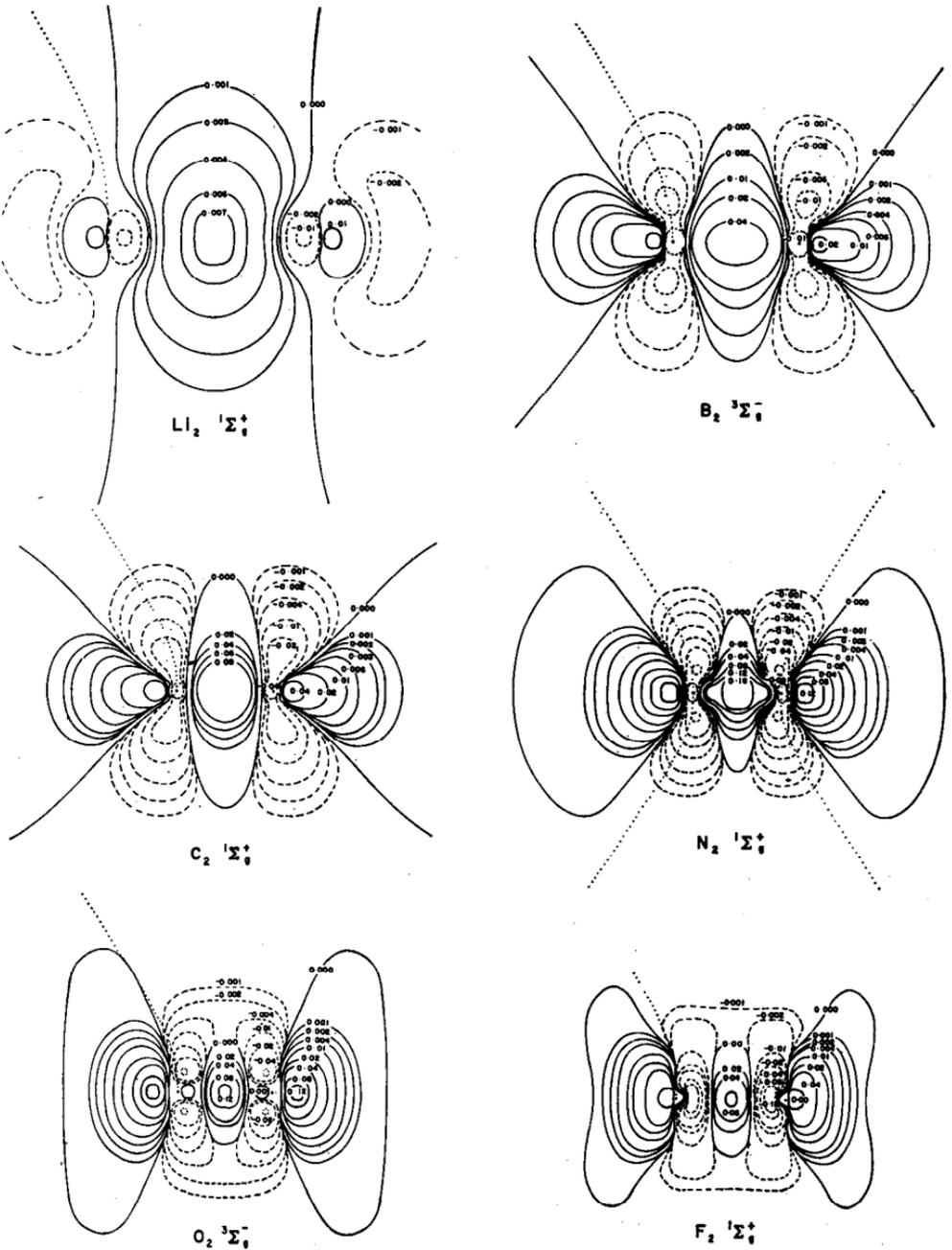


Fig. 13. — Densité différentielle pour les systèmes diatomiques stables de la deuxième ligne du tableau périodique. En traits pleins, les lignes correspondant à  $\Delta Q > 0$ . En traits pointillés, les lignes correspondant à  $\Delta Q < 0$ . Les traits pointillés fins correspondent à la séparation régions liante et antiliante (d'après R.-F.-W. BADER; W.-H. HENNEKER et P.-E. CADE, *J. Chem. Phys.* 46, 3341 (1967)).

BADER, HENNEKER et CADE ont calculé avec une bonne précision les densités électroniques  $q$  pour un grand nombre de molécules diatomiques et ont soustrait de celles-ci la somme des densités électroniques des atomes séparés calculées de la même manière. Le résultat de cette opération définit ce que l'on appelle la densité volumique électronique différentielle  $\Delta q$ .

$$\Delta q = q - \sum_{\text{atomes}} q_a. \quad (28)$$

La fig. 13 montre cette densité électronique différentielle dans le cas des molécules diatomiques homonucléaires  $\text{Li}_2$ ,  $\text{B}_2$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{F}_2$ .

Comme on pouvait s'y attendre, ils ont obtenu un accroissement de la densité électronique ( $\Delta q > 0$ ) entre les noyaux. Cependant, ils ont aussi trouvé que la formation de la molécule s'accompagne également d'un accroissement de densité ( $\Delta q > 0$ ) dans les régions antiliantes. L'explication de cet effet résulte dans le fait que l'accroissement de densité dans la région internucléaire liante entraîne une force résultante attractive entre les noyaux et le nuage électronique, supérieure à la répulsion des noyaux. Par suite, un accroissement de densité électronique est nécessaire à l'extérieur de l'espace internucléaire pour contrebalancer cet excès et ainsi assurer l'équilibre puisque, pour  $R = R_e$ , la résultante des forces sur chaque noyau est nulle.

## B. ASPECT QUANTIQUE « ORBITALAIRE » :

### PLURALITE DES DESCRIPTIONS.

#### B.1. Le théorème et la méthode des variations :

L'impossibilité de résoudre rigoureusement l'équation de SCHRÖDINGER pour des systèmes polyélectroniques a conduit à rechercher des méthodes d'approximation. Parmi celles-ci (méthode statistique, méthode des perturbations, méthode des variations), la méthode des variations jouit d'une position prépondérante.

Elle repose sur le théorème dit « théorème des variations » qui s'énonce de la façon suivante :

Soit un système dont l'hamiltonien est  $\hat{H}$ . Si l'on considère une fonction convenable (5)  $\psi$  normalisée à l'unité qui satisfait

---

(5) Convenable signifie : continue, dérivable, de carré sommable et ne conduisant qu'à une seule valeur pour un ensemble des valeurs des variables.

aux conditions aux limites du problème étudié, on a l'inégalité (6) :

$$\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau \geq E_0 \quad (1)$$

où  $E_0$  est la valeur exacte de la valeur propre la plus basse de  $H$ . L'élément différentiel  $d\tau$  symbolise l'intégration sur les variables d'espace et de spin. L'expression (1) devient une égalité si  $\psi$  est la fonction d'onde exacte  $\psi_0$  de l'état fondamental. Par suite, cette propriété nous permet seulement d'accéder à une valeur supérieure à celle de l'énergie de l'état fondamental du système considéré.

La fonction  $\psi$  est appelée fonction d'essai et l'intégrale (1), intégrale variationnelle. Pour obtenir une bonne approximation de l'état fondamental, on essaie plusieurs fonctions  $\psi$  et l'on cherche celle qui conduit à la valeur la plus petite de l'intégrale variationnelle. Une façon de mettre en défaut les postulats de la mécanique quantique serait de trouver une fonction convenable  $\psi'$  qui rende l'intégrale (1) inférieure à une valeur  $E_0$  connue expérimentalement ou à une solution exacte de l'équation de SCHRÖDINGER.

D'une façon pratique, on choisit une fonction d'essai d'une forme mathématique donnée qui dépend d'un certain nombre de paramètres et l'on minimise l'intégrale (1) par rapport à ces paramètres. On a alors obtenu la meilleure fonction d'un type donné.

Parmi différentes formes mathématiques exploitées par les quanta-mécaniciens, celle proposée par HARTREE, FOCK et développée par ROOTHAAN constitue la base d'un grand nombre d'approches des systèmes moléculaires.

## B.2. La méthode HARTREE-FOCK-ROOTHAAN ou méthode des orbitales moléculaires :

Soit un système moléculaire possédant  $2n$  électrons. On prend comme fonction d'essai  $\Phi_0$  un déterminant de SLATER (c'est-à-dire un produit antisymétrisé de spin-orbitales moléculaires  $\phi_i = \psi_i \cdot \alpha$  ou  $\psi_i \cdot \beta$ ) afin de satisfaire les principes d'indiscernabilité et de PAULI.

---

(6) Si  $\psi$  n'est pas normalisée à l'unité, l'inégalité (1) devient :

$$\frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \geq E_0.$$

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \psi_{1\alpha}(1) & \psi_{1\alpha}(2) & \psi_{1\alpha}(3) & \dots & \psi_{1\alpha}(2n) \\ \psi_{1\beta}(1) & \psi_{1\beta}(2) & \psi_{1\beta}(3) & \dots & \psi_{1\beta}(2n) \\ \psi_{2\alpha}(1) & \psi_{2\alpha}(2) & \psi_{2\alpha}(3) & \dots & \psi_{2\alpha}(2n) \\ \psi_{2\beta}(1) & \psi_{2\beta}(2) & \psi_{2\beta}(3) & \dots & \psi_{2\beta}(2n) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{n\beta}(1) & \psi_{n\beta}(2) & \psi_{n\beta}(3) & \dots & \psi_{n\beta}(2n) \end{vmatrix} \quad (2)$$

La recherche de la meilleure fonction  $\Phi_0$  consiste en la recherche des meilleures fonctions d'espace  $\psi_i$  apparaissant dans  $\Phi_0$  c'est-à-dire les meilleures orbitales moléculaires (O.M.)  $\psi_i$ . Cette recherche est obtenue par application du théorème des variations, c'est-à-dire par minimisation de la quantité.

$$W = \int \Phi_0^* (\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN}) \Phi_0 d\tau \quad (3)$$

compte tenu de la condition de normalisation à l'unité de  $\Phi_0$  c'est-à-dire :

$$\int \Phi_0^* \Phi_0 d\tau = 1. \quad (4)$$

Les opérateurs  $\hat{T}_e$ ,  $\hat{V}_{ee}$  et  $\hat{V}_{eN}$  apparaissant dans (3) sont ceux définis dans la partie A de ce texte. Cette minimisation montre que les fonctions d'espace monoélectroniques  $\psi_i$  doivent satisfaire les équations différentielles de HARTREE-FOCK suivantes :

$$\hat{F}(1) \psi_i(1) = \epsilon_i \psi_i(1) \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (5)$$

$$\hat{F}(1) = \hat{H}^c(1) + \sum_{j=1}^n \{ 2 \hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1) \} \quad (6)$$

avec :

$$\hat{H}^c(1) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{1\alpha}} k \quad (7)$$

$$\hat{J}_j(1) \psi_i(1) \equiv \psi_i(1) \int |\psi_j(2)|^2 \frac{e^2 k}{r_{12}} dv_2 \quad (8)$$

$$\hat{K}_j(1) \psi_i(1) \equiv \psi_j(1) \int \psi_j^*(2) \psi_i(2) \frac{e^2 k}{r_{12}} dv_2 \quad (9)$$

$$k = \frac{1}{4 \pi \epsilon_0}.$$

La somme dans (6) concerne les  $n$  O.M. occupées décrivant la molécule (celles apparaissant dans le déterminant  $\Phi_0$ ).  $\hat{F}$  est appelé l'opérateur HARTREE-FOCK. C'est un opérateur monoélectronique.  $\hat{J}_j$  et  $\hat{K}_j$ , définis dans (8) et (9) sont respectivement les opérateurs de COULOMB et d'échange. Le premier terme dans  $\vec{H}^c$  est l'opérateur énergie cinétique de l'électron 1, alors que le second représente l'énergie potentielle d'attraction entre l'électron 1 et les noyaux. Les termes  $\hat{J}_j$  résultent de l'interaction entre l'électron 1 et les autres électrons, en particulier  $\hat{J}_j(1)$  représente l'énergie potentielle d'interaction entre la charge  $-e$  ponctuelle de l'électron 1 et le nuage de charge  $-e$  représentant l'électron 2 dont la densité de charge est  $-e |\psi_j(2)|^2$ ,  $\psi_j(2)$  étant l'orbitale qui guide l'électron 2. Ainsi, la méthode HARTREE-FOCK traduit des interactions électrostatiques moyennes plutôt que des interactions ponctuelles de la forme  $ke^2/r_{ij}$ . Le facteur 2 apparaissant devant  $\hat{J}_j$  résulte du fait que chaque O.M. peut guider deux électrons, l'un avec le spin  $\alpha$ , l'autre avec le spin  $\beta$ . Les termes  $\hat{K}_j$  sont issus de l'antisymétrie de  $\Phi_0$ . Ils sont deux fois moins nombreux que les termes  $\hat{J}_j$  car l'on ne peut échanger que deux électrons de même spin dans l'expression de  $\hat{K}_j$  sinon les intégrales moléculaires du type  $\int \psi_i^*(1) \hat{K}_j(1) \psi_i(1) dv_1$  issues des opérateurs  $\hat{K}_j$  sont nulles.

Comme les O.M.  $\psi_i$  sont toutes fonctions propres du même opérateur  $\hat{F}$  hermitique, elles sont orthogonales entre elles. L'opérateur  $\hat{F}$  dépend lui-même de ses fonctions propres  $\psi_i$  à travers  $\hat{J}_j$  et  $\hat{K}_j$ . Par suite, la résolution de (5) doit être conduite par un processus itératif. On suppose un jeu initial de  $\psi_i^{(0)}$  à l'itération zéro, permettant de construire un opérateur  $\hat{F}^{(0)}$ . La recherche de ses fonctions propres conduit à un nouveau jeu  $\psi_i^{(1)}$  qui permet de construire un nouvel opérateur  $\hat{F}^{(1)}$ , etc... Une fois obtenue la convergence du procédé, les fonctions  $\psi_i$

sont alors considérées comme les vraies O.M. HARTREE-FOCK du système étudié. On voit que le potentiel électrique moyen créé par les  $2n-1$  autres électrons dans lequel baigne chaque électron est modifié à chaque itération jusqu'à ce que l'énergie  $W$  soit minimale. On a alors déterminé un champ électrique auto-cohérent. La valeur propre  $\varepsilon_i$  est par définition l'énergie de l'O.M.  $\psi_i$ . L'énergie électronique  $E_{el} = W_{minimum}$  obtenue à la convergence peut être calculée à partir du développement de l'équation (3) en remplaçant  $\Phi_0$  par le déterminant dans lequel les  $\psi_i$  sont les fonctions optimisées. Un calcul quelque peu fastidieux conduit à :

$$W_{minimum} = 2 \sum_{i=1}^n I_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2 J_{ij} - K_{ij}) = E_{el} \quad (10)$$

avec :

$$I_i = \int \psi_i^*(1) \hat{H}^c(1) \psi_i(1) dv_1 \quad (11)$$

$$J_{ij} = \int \psi_i^*(1) \hat{J}_j(1) \psi_i(1) dv_1 \quad (12)$$

$$K_{ij} = \int \psi_i^*(1) \hat{K}_j(1) \psi_i(1) dv_1. \quad (13)$$

Cette quantité  $W_{minimum}$  n'est pas la simple somme des énergies  $\varepsilon_i$  selon :

$$E_{el} = W_{minimum} \neq \sum_i^n 2 \varepsilon_i \quad (14)$$

car les répulsions électroniques sont comptées deux fois dans (14). En effet, à partir de (5), on peut écrire :

$$\varepsilon_i = \int \psi_i^*(1) \hat{F}(1) \psi_i(1) dv_1 \quad (15)$$

car les fonctions  $\psi_i$  sont normalisées à l'unité.

$$\varepsilon_i = \int \psi_i^*(1) \{ \hat{H}^c(1) + \sum_{j=1}^n [2 \hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \} \psi_i(1) dv_1 \quad (16)$$

$$\varepsilon_i = I_i + \sum_{j=1}^n (2 J_{ij} - K_{ij}). \quad (17)$$

Par suite :

$$E_{el} = W_{minimum} = \sum_{i=1}^n 2 \varepsilon_i - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2 J_{ij} - K_{ij}) \quad (18)$$

ou encore :

$$E_{el} = \sum_{i=1}^n (\epsilon_i + I_i). \quad (19)$$

Plutôt que de travailler sur les équations différentielles (5), il est plus commode de développer les fonctions  $\psi_i$  linéairement sur une base de fonctions  $\chi_q$  monoélectroniques comme l'a montré ROOTHAAN en 1951 (méthode LCAO) :

$$\psi_i(1) = \sum_{q=1}^Q C_{iq} \chi_q(1) \quad \begin{array}{l} Q = \text{dimension de la base} \\ Q > n \end{array} \quad (20)$$

Les coefficients numériques  $C_{iq}$  deviennent ainsi les paramètres des fonctions  $\psi_i$ . Les équations (5) prennent alors la forme suivante :

$$\hat{F}(1) \sum_{q=1}^Q C_{iq} \chi_q(1) = \epsilon_i \sum_{q=1}^Q C_{iq} \chi_q(1). \quad (21)$$

En multipliant à gauche par  $\chi_p^*(1)$  et en intégrant dans tout l'espace, on arrive à :

$$\sum_{q=1}^Q (F_{pq} - \epsilon_i S_{pq}) C_{iq} = 0 \quad p = 1, 2, \dots, Q$$

avec :

$$F_{pq} = \int \chi_p^*(1) \hat{F}(1) \chi_q(1) dv_1$$

et :

$$S_{pq} = \int \chi_p^*(1) \chi_q(1) dv_1 \quad (22)$$

Les équations (22) forment un système d'équations linéaires homogènes. La condition d'obtention de coefficients qui ne soient pas tous nuls est que l'on ait :

$$\det (F_{pq} - \epsilon_i S_{pq}) = 0. \quad (23)$$

Pour résoudre ces équations de HARTREE-FOCK-ROOTHAAN (22), on part d'un jeu initial de coefficients  $C_{iq}^{(0)}$  qui constitue les fonctions  $\psi_i^{(0)}$  à l'itération zéro. On peut ainsi calculer les éléments de matrice  $F_{pq}^{(0)}$  à l'itération initiale en utilisant l'expression (6)

du développement de  $\hat{F}(1)$  dans (22) c'est-à-dire :

$$F_{pq} = I_{pq} + \sum_{j=1}^n \sum_{r=1}^Q \sum_{s=1}^Q 2 C_{jr}^* C_{js} (\langle pq | rs \rangle - \frac{1}{2} \langle ps | rq \rangle)$$

avec :

$$I_{pq} = \int \chi_p^*(1) \hat{H}^c(1) \chi_q(1) dv_1 \quad (24)$$

et :

$$\langle pq | rs \rangle = \int \chi_p^*(1) \chi_q(1) \frac{e^2 k}{r_{12}} \chi_r^*(2) \chi_s(2) dv_1 dv_2.$$

Puis on résoud l'équation séculaire (23) qui est un polynôme du  $Q^{\text{ième}}$  degré en  $\varepsilon_i$  dont on montre qu'il possède  $Q$  racines réelles. Les  $n$  racines les plus basses :

$$\varepsilon_1^{(1)}, \varepsilon_2^{(1)}, \varepsilon_3^{(1)}, \dots, \varepsilon_n^{(1)}$$

permettent de calculer les ensembles de coefficients  $C_{iq}^{(1)}$  qui leur sont associés :

$$\begin{aligned} \varepsilon_1^{(1)} &\rightarrow C_{11}^{(1)}, \dots, C_{1Q}^{(1)} \\ \varepsilon_2^{(1)} &\rightarrow C_{21}^{(1)}, \dots, C_{2Q}^{(1)} \\ &\vdots \\ &\vdots \\ \varepsilon_n^{(1)} &\rightarrow C_{n1}^{(1)}, \dots, C_{nQ}^{(1)} \end{aligned}$$

Ces coefficients servent à construire de nouveaux éléments de matrice  $F_{pq}^{(1)}$  permettant de calculer des coefficients améliorés  $C_{iq}^{(2)}$ , etc. Le processus s'arrête quand aucune modification n'apparaît plus au niveau de ces coefficients entre deux itérations successives. On dit que l'on a atteint l'autocoherence.

Pour obtenir les vraies orbitales  $\psi_i$  HARTREE-FOCK, on doit utiliser une base complète de fonction  $\chi_q$  c'est-à-dire un nombre infini de fonctions. Comme une telle procédure est irréalisable, on se contente d'orbitales moléculaires approchées en utilisant un nombre fini de fonctions  $\chi_q$ . Il s'avère que si le choix de  $\chi_p$  est judicieux, on approche la solution HARTREE-FOCK relativement bien même avec un nombre  $Q$  assez faible. Les études réalisées ces dernières années grâce au développement des ordinateurs ont montré que la prise en compte seule des orbitales atomiques (O.A.) de cœur et de valence des atomes constituant la molécule (base minimale) permet d'obtenir une information suffisante sur la description électronique de système étudié. La méthode HARTREE-FOCK permet également de déterminer les géométries d'équilibre puisque celles-ci correspondent à un minimum de l'énergie potentielle des noyaux  $U$  (cf. partie A) :

$$U = E_{el} + V_{NN}$$

$$= 2 \sum_i^n \epsilon_i - \sum_i^n \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta > \alpha}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2 k}{r_{\alpha\beta}} \quad (25)$$

On montre que le choix de la base minimale permet d'obtenir des géométries d'équilibre théoriques en accord satisfaisant avec l'expérience.

### B.3. Application de la méthode HARTREE-FOCK à la molécule d'eau H<sub>2</sub>O :

La molécule H<sub>2</sub>O possède 10 électrons. En partant de la base minimale, c'est-à-dire des sept fonctions définies comme suit : 1 *s* pour chaque hydrogène et 1 *s*<sub>0</sub>, 2 *s*<sub>0</sub>, 2 *p*<sub>*x*0</sub>, 2 *p*<sub>*y*0</sub>, 2 *p*<sub>*z*0</sub> pour l'oxygène, les orbitales moléculaires ont la forme suivante :

$$\psi_i = \sum_{q=1}^7 C_{iq} \chi_q = C_{i1} h_1 + C_{i2} h_2 + \dots \\ \dots C_{i3} (1 s_0) + C_{i4} (2 s_0) + C_{i5} (x_0) + C_{i6} (y_0) + C_{i7} (z_0) \quad (26)$$

en posant :

$$h_1 \equiv 1 s_{H_1}, \quad h_2 \equiv 1 s_{H_2}, \quad x_0 \equiv 2 p_{x_0}, \quad y_0 \equiv 2 p_{y_0} \quad \text{et} \quad z_0 \equiv 2 p_{z_0}.$$

Pour une valeur de l'angle  $\alpha_{\text{HOH}}$  de l'ordre de 105° (7) et une distance de liaison  $r_{\text{O-H}}$  voisine de 0,1 nm (7), on obtient les 5 orbitales moléculaires occupées suivantes, la molécule H<sub>2</sub>O étant orientée comme l'indique la fig. 14.

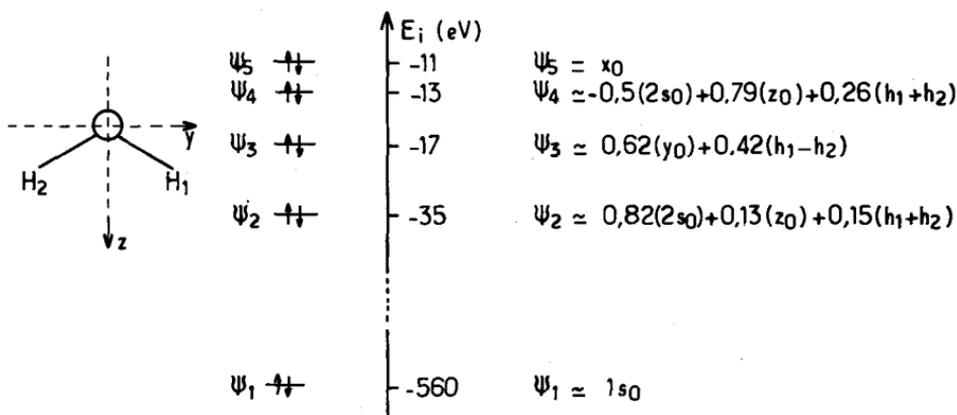


Fig. 14. — Diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule d'eau obtenu à partir d'un calcul en base minimale.

(7) Ces valeurs correspondent pratiquement aux valeurs expérimentales. (Exp.  $r_{\text{OH}} = 0,0958$  nm et  $\alpha_{\text{HOH}} = 104^{\circ}27'$ ). On peut vérifier par ailleurs que la surface d'énergie  $U = f(\alpha_{\text{HOH}}, r_{\text{OH}})$  a un minimum pour des valeurs de  $r_{\text{OH}}$  et  $\alpha_{\text{HOH}}$  voisines de ces valeurs.

En raison d'un certain nombre de considérations de symétrie, les expressions des O.M. ne comportent pas toutes les fonctions de base.

La base comprenant 7 fonctions atomiques, 7 O.M. sont obtenues par résolution de l'équation (23).

Comme les 5 O.M. d'énergie les plus basses sont occupées (10 électrons), il subsiste 2 O.M. dites vacantes, obtenues dans le champ électrostatique des O.M. occupées. Ces deux O.M. n'apparaissent pas dans l'expression de la fonction d'onde totale  $\Phi_0$  :

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{10!}} \begin{vmatrix} \psi_{1\alpha}(1) & \psi_{1\alpha}(2) & \psi_{1\alpha}(3) \dots & \psi_{1\alpha}(10) \\ \psi_{1\beta}(1) & \psi_{1\beta}(2) & \psi_{1\beta}(3) \dots & \psi_{1\beta}(10) \\ \psi_{2\alpha}(1) & \psi_{2\alpha}(2) & \psi_{2\alpha}(3) \dots & \psi_{2\alpha}(10) \\ \psi_{2\beta}(1) & \psi_{2\beta}(2) & \psi_{2\beta}(3) \dots & \psi_{2\beta}(10) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_{5\beta}(1) & \psi_{5\beta}(2) & \psi_{5\beta}(3) & \psi_{5\beta}(10) \end{vmatrix} \quad (27)$$

Ces orbitales moléculaires guident chacune deux électrons à spin antiparallèles conformément au principe de PAULI. Les énergies calculées à partir des équations HARTREE-FOCK sont mentionnées sur le diagramme des orbitales. Ces valeurs ne permettent pas de calculer directement l'énergie totale de la molécule (en faisant leur somme par exemple) ni de déterminer une quelconque énergie de liaison. Néanmoins, elles présentent un certain intérêt car elles sont assez bien reliées aux énergies d'ionisation de la molécule.

Ces résultats mettent en lumière certaines remarques.

a) Seules les couches de valence contribuent à la liaison chimique car l'orbitale  $1s_0$  contenant 2 électrons a une énergie très négative et ne se mélange pas avec les autres orbitales atomiques.

b) L'orbitale moléculaire  $\psi_2$  est constituée par la fusion constructive (recouvrement entre lobes de même signe) entre une orbitale hybride ( $2s_0, z_0$ ) pointant suivant Oz et les orbitales  $h_1$  et  $h_2$  (fig. 15).

c) L'orbitale moléculaire  $\psi_3$  correspond elle aussi à une interaction constructive entre  $y_0$  et chaque orbitale  $h_1$  et  $h_2$  (fig. 15).

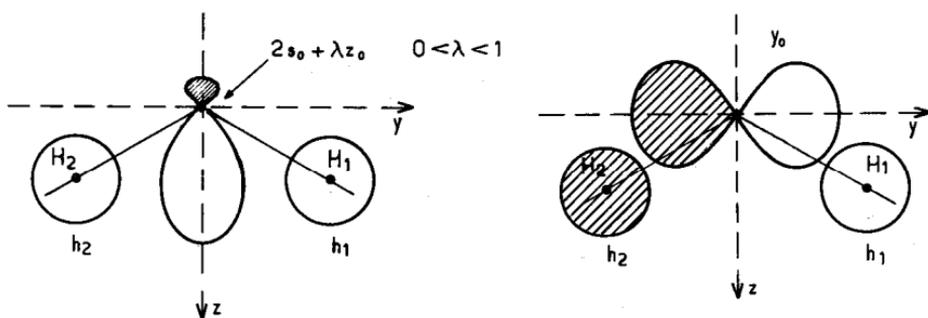


Fig. 15. — Orbitales moléculaires  $\psi_2$  (à gauche) et  $\psi_3$  (à droite) de la molécule d'eau.

d)  $\psi_4$  par contre apporte une contribution modeste à la liaison chimique car la partie positive de l'hybride ( $2s_0, z_0$ ) interagit faiblement avec les fonctions  $h_1$  et  $h_2$ . Elle contribue plutôt à l'existence d'une paire libre dans le plan moléculaire pointant vers la partie négative de Oz (fig. 16).

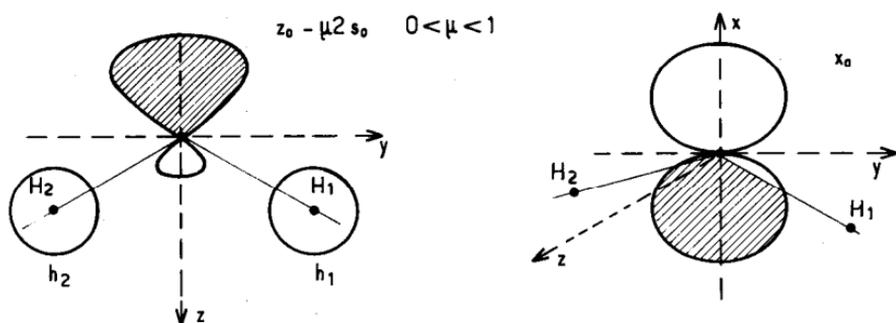


Fig. 16. — Orbitales moléculaires  $\psi_4$  (à gauche) et  $\psi_5$  (à droite) de la molécule d'eau.

e)  $\psi_5$  est strictement une paire libre  $x_0$  perpendiculaire au plan de la molécule (fig. 16).

f) L'examen des orbitales moléculaires et surtout  $\psi_2$  et  $\psi_3$  conduit à une image délocalisée des nuages électroniques  $\psi_2$  et  $\psi_3$  sur les trois atomes. On ne retrouve pas l'image habituelle des deux liaisons O—H. Or, cette idée de liaison entre paires d'atomes est fondamentale en chimie. Les évidences expérimentales étayant ce concept sont nombreuses. Citons, par exemple, le fait qu'une liaison O—H est toujours voisine de 0,095-0,1 nm que la molécule soit de l'eau, un alcool ou un acide : beaucoup de propriétés physiques peuvent être décrites en termes de pro-

priétés de liaisons et être additionnées de façon à donner la valeur globale pour la molécule considérée.

L'image qui vient d'être présentée paraît donc avoir un grave défaut car elle semble incohérente avec l'existence de liaisons individuelles.

En fait, une telle carence n'est qu'apparente car les orbitales moléculaires obtenues à partir du calcul autocohérent ne sont qu'une solution parmi une infinité et constitue ce que l'on appelle la solution délocalisée. C'est toujours cette solution qui est obtenue à partir de la résolution des équations HARTREE-FOCK.

D'où provient cette infinité de solutions ?

On montre qu'en fait les orbitales moléculaires solutions du problème HARTREE-FOCK ne sont définies qu'à une transformation orthogonale près et, par suite, les orbitales moléculaires, pouvant être considérées comme des vecteurs dont les coefficients  $C_{iq}$  seraient les composantes sur la base des orbitales atomiques, peuvent être modifiées par une transformation géométrique à condition que celle-ci soit orthogonale, c'est-à-dire conserve les normes de ces vecteurs et les angles entre ces vecteurs. L'énergie totale est, en effet, invariante sous l'influence d'une telle transformation.

Il est aisé de s'en convaincre, tout au moins dans le cas d'un déterminant d'ordre deux, par exemple :

$$D = \begin{vmatrix} f(1) & f(2) \\ g(1) & g(2) \end{vmatrix} = f(1)g(2) - g(1)f(2). \quad (28)$$

Si l'on fait subir une transformation unitaire  $\underline{U}$  sur le vecteur de composantes  $f$  et  $g$  telle que :

$$\begin{pmatrix} f' \\ g' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f \\ g \end{pmatrix} = \underline{U} \begin{pmatrix} f \\ g \end{pmatrix} \quad (29)$$

on voit que le déterminant  $D'$  construit sur  $f'$  et  $g'$  s'écrit :

$$D' = \begin{vmatrix} f'(1) & f'(2) \\ g'(1) & g'(2) \end{vmatrix} = f'(1)g'(2) - g'(1)f'(2) \quad (30)$$

$$D' = [\cos \theta \cdot f(1) - \sin \theta \cdot g(1)] \cdot [\sin \theta \cdot f(2) + \cos \theta \cdot g(2)] \\ - [\sin \theta \cdot f(1) + \cos \theta \cdot g(1)] \cdot [\cos \theta \cdot f(2) - \sin \theta \cdot g(2)]$$

c'est-à-dire en développant :

$$D' = D. \quad (31)$$

Par suite, l'énergie calculée à partir de  $D$  est la même que celle calculée à partir de  $D'$ .

On peut alors chercher quel type de transformation va conduire à des orbitales localisées permettant ainsi de retrouver le concept classique de la liaison chimique. Divers critères de localisation existent. Ils conduisent tous à une image semblable.

Ainsi pour  $H_2O$ , on arrive à :

$$i(O) \simeq 1 s_0$$

$$b(OH_1) \simeq 0.5 h_1 + 0.25 (2 s_0) + 0.41 (z_0) + 0.44 (y_0)$$

$$b(OH_2) \simeq 0.5 h_2 + 0.25 (2 s_0) + 0.41 (z_0) - 0.44 (y_0)$$

$$l_1(O) \simeq 0.63 (2 s_0) - 0.39 (z_0) - 0.71 (x_0)$$

$$l_2(O) \simeq 0.63 (2 s_0) - 0.39 (z_0) + 0.71 (x_0)$$

Les deux orbitales notées  $b(OH_1)$  et  $b(OH_2)$  correspondent à des fonctions localisées sur les directions de liaisons entre l'atome d'oxygène et les atomes d'hydrogène  $H_1$  et  $H_2$ , respectivement (fig. 17). Elles sont constituées essentiellement par la fusion

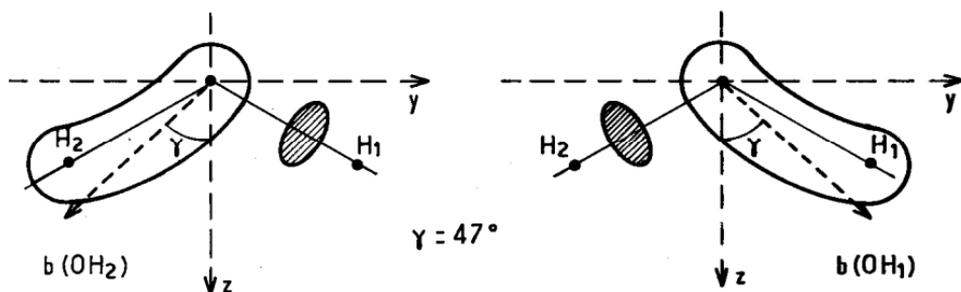


Fig. 17. — Orbitales moléculaires  $b(OH_1)$  et  $b(OH_2)$  de la molécule d'eau.

d'une orbitale  $1s$  d'un atome d'hydrogène  $H_1$  ou  $H_2$  avec une orbitale hybride  $x_1$  ou  $x_2$  issue de l'oxygène définie selon :

$$x_1 = 2 s_0 + \frac{0.41}{0.25} (z_0) + \frac{0.44}{0.25} (y_0)$$

$$x_2 = 2 s_0 + \frac{0.41}{0.25} (z_0) - \frac{0.44}{0.25} (y_0).$$

La direction de ces hybrides  $x_1$  et  $x_2$  est donnée par la combinaison des orbitales  $2p_z$  et  $2p_y$  de l'oxygène, c'est-à-dire par le

rapport des coefficients associés à ces fonctions. Par suite, l'angle  $\gamma$  défini sur la fig. 17 est donné par :

$$\gamma = \text{arc tg } \frac{0.44}{0.41} \simeq 47^\circ. \quad (32)$$

On constate alors que l'angle  $2\gamma$  entre ces deux directions  $x_1$  et  $x_2$  est inférieur à celui entre les directions des liaisons OH dans la molécule d'eau ( $94^\circ$  comparé à  $105^\circ$ ). La description ainsi obtenue conduit à des orbitales localisées tournées vers l'intérieur de l'angle  $\widehat{H_1OH_2}$ .

Les deux paires libres sont décrites par les fonctions  $l_1(O)$  et  $l_2(O)$  (fig. 18). Elles sont situées symétriquement de part et

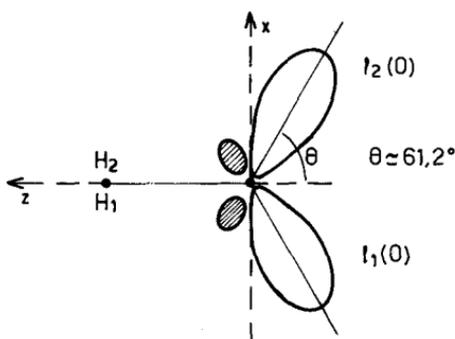


Fig. 18. — Orbitales moléculaires  $l_1(O)$  et  $l_2(O)$  de la molécule d'eau.

d'autre du plan moléculaire et dans le plan  $xoz$ . L'angle  $2\theta$  entre les directions de ces deux paires libres est donné par la relation :

$$2\theta = 2 \text{ arc tg } \frac{0.71}{0.39} \simeq 122,5^\circ. \quad (33)$$

Les deux descriptions ainsi présentées de la structure électronique de la molécule d'eau (la description délocalisée et la description localisée) ne sont que deux présentations particulières parmi une infinité d'entre elles puisqu'il existe une infinité de transformations unitaires reliant deux jeux d'orbitales moléculaires.

D'un point de vue mathématique, cette situation provient de la structure même des équations HARTREE-FOCK. ROOTHAAN a montré qu'une solution, tout à fait générale, du problème de FOCK est donnée par la relation :

$$\hat{F}(1) \phi_i(1) = \sum_{j=i}^n \varepsilon_{ij} \phi_j(1) \quad (34)$$

où  $\varepsilon_{ij}$  est un élément d'une matrice  $\underline{\varepsilon}$  qui est la représentation de l'opérateur  $\hat{F}$  dans la base des fonctions  $\{\phi_i\}$ . La description totalement délocalisée, solution de l'équation (5), correspond aux fonctions propres de l'opérateur  $\hat{F}$  c'est-à-dire aux fonctions  $\psi_i$  qui rendent la matrice  $\underline{\varepsilon}$  diagonale. C'est donc une solution particulière.

Toutes les solutions sont équivalentes puisqu'elles conduisent à la même valeur de l'énergie totale et à la même densité électronique totale (et également à toute grandeur liée à la densité électronique comme, par exemple, le moment dipolaire) qui sont des observables du système étudié alors que les orbitales moléculaires ne le sont pas. On voit donc que le concept d'O.M. n'est pas invariant. Par suite, le choix d'une représentation par rapport à une autre ne repose que sur des raisons de commodité et non sur des critères de validité.

La représentation délocalisée conduit à des orbitales auxquelles on peut attribuer des énergies (valeurs propres) dont on montre que les valeurs correspondent à peu près aux énergies successives d'ionisation de la molécule (en particulier les premières) que l'on peut déterminer expérimentalement par spectroscopie photoélectronique. De plus, ces orbitales ont été abondamment utilisées par les quanto-mécaniciens pour interpréter la réactivité en chimie organique.

L'avantage d'une solution localisée réside dans le fait qu'elle redonne l'image habituelle de la liaison chimique que se font tous les chimistes. Elle a, en plus, le mérite de conduire à des orbitales de liaison qui, si elles ont perdu toute énergie associée (puisqu'elles ne sont plus valeurs propres de l'opérateur de Fock), sont transférables dans des composés analogues. Ainsi, une orbitale localisée associée à une liaison C—H du méthane est tout à fait transférable pour décrire une liaison C—H dans l'acide stéarique. On peut ainsi construire des fonctions d'onde de composés de dimensions importantes en utilisant des fonctions d'orbitales ou de groupes d'orbitales obtenues sur les systèmes plus simples.

Un dernier point qu'il n'est pas inutile de préciser est celui de l'hybridation de l'atome d'oxygène (ou de l'atome de carbone dans le cas du méthane, de l'éthylène ou de l'acétylène). Nulle part dans ce calcul n'a été avancé un quelconque état hybridé de l'atome central. La base de fonctions atomiques du calcul quantique est constituée par les orbitales  $2s$  et  $2p$  de l'atome

d'oxygène respectivement de symétries sphérique et axiale. Le principe de la méthode LCAO rend compte nécessairement du « mélange » des orbitales atomiques mais ce n'est qu'un « moyen » mathématique approché commode pour traiter le problème de la liaison chimique. *L'hybridation n'est pas un phénomène physique mais seulement un artifice mathématique.*

Nous allons maintenant illustrer les notions fondamentales présentées au chapitre précédent par des exercices simples utilisant, soit des minicalculateurs d'utilisation courante, soit les deux calculettes TI 57 et HP 33E bien connues par les élèves de première et terminale.

Afin de faciliter le travail de nos collègues, nous présentons les organigrammes utilisés (les programmes détaillés seront fournis sur simple demande).

#### IV. EXERCICES D'APPLICATION

##### UTILISANT DES MINICALCULATEURS OU DES CALCULETTES

#### A. DENSITE RADIALE DE L'ATOME D'HYDROGENE DANS L'ETAT 1 s.

##### A.1. Position du problème :

Cette densité radiale s'exprime par :

$$D_{(r)} = 4 \pi r^2 \cdot \psi_{1s}^2(r) \quad (1)$$

où  $\psi_{1s}(r)$  est la fonction d'onde de l'atome d'hydrogène dans l'état 1 s :

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} a_0^{-3/2} \cdot e^{-r/a_0}. \quad (2)$$

D'où :

$$D_{(r)} = \frac{4}{a_0} \cdot \left( \frac{r}{a_0} \right)^2 \cdot e^{-2r/a_0} \quad (3)$$

soit encore :

$$\frac{D_{(r)}}{D_{max}} = e^2 \times \left( \frac{r}{a_0} \right)^2 \times e^{-2r/a_0}; D_{max} = \frac{4}{a_0} \cdot e^{-2} \quad (4)$$

$$a_0 = 1 \text{ Bohr} = 0,0529 \text{ nm.}$$

## A.2. But :

Le but du travail est de représenter la courbe de  $D_{(r)}/D_{Max}$  en fonction de  $r/a_0$ , distance au noyau exprimée en Bohr, à l'aide de calculettes programmables. La fig. 19 donne l'allure de cette courbe.

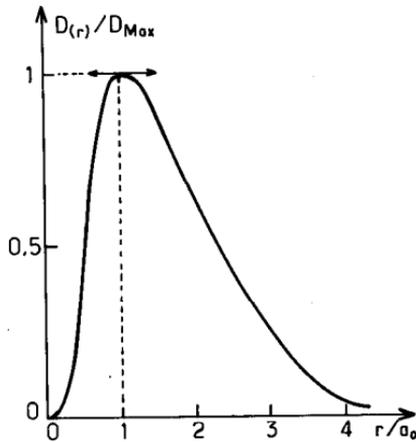
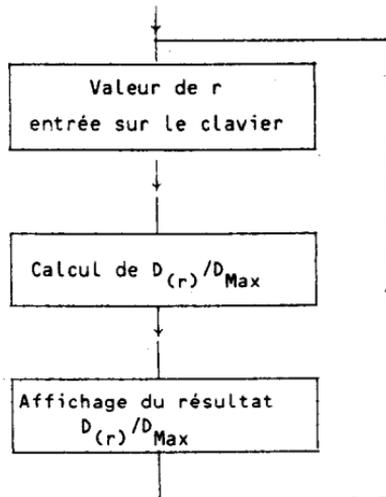


Fig. 19. — Variations de la densité radiale électronique de l'atome d'hydrogène dans l'état 1 s en fonction de la distance réduite au noyau.

## A.3. Organigramme du calcul :



## A.4. Exemple de résultat numérique obtenu :

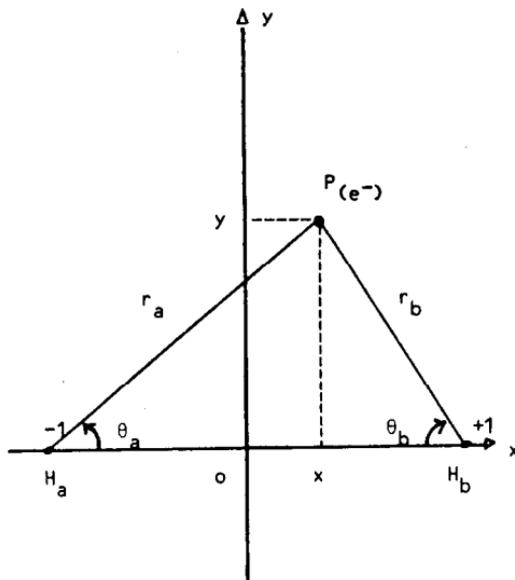
$r/a_0$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	
$100 \times \frac{D(r)}{D_{Max}}$	6,05	19,8	36,5	53,1	68,0	80,1	89,3	95,5	98,9	100	

$r/a_0$	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2	
$100 \times \frac{D(r)}{D_{Max}}$	99,1	96,5	92,7	88,1	82,8	77,1	71,3	65,4	59,7	54,1	

$r/a_0$	2,2	2,4	2,6	2,8	3	3,2	3,4	3,6	3,8	4	
$100 \times \frac{D(r)}{D_{Max}}$	43,9	35,0	27,6	21,4	16,5	12,6	9,5	7,15	5,34	3,97	

B. ION  $H_2^+$  TRACE DES COURBES DE BERLIN.

## B.1. Position du problème :



Ces courbes sont le lieu des points d'un plan passant par les noyaux (symétrie axiale) pour lesquels la somme des projections sur l'axe  $Ox$  des deux forces attractives électron-noyaux appliquées aux noyaux est nulle.

Nous ferons le calcul pour le quadrant  $x$  et  $y > 0$ , soit :

$$\frac{Z_a \cdot \cos \vartheta_a}{r_a^2} + \frac{Z_b \cdot \cos \vartheta_b}{r_b^2} = 0$$

soit en coordonnées cartésiennes normalisées en unités  $a_0$  et pour l'ion  $H_2^+$  ( $Z_a = Z_b = 1$ ).

$$\frac{1+x}{(y^2 + (1+x)^2)^{3/2}} + \frac{1-x}{(y^2 + (1-x)^2)^{3/2}} = 0$$

$$\Delta = A(x,y) + B(x,y) = 0$$

avec  $\begin{cases} x > 1 \\ -\infty < y < \infty \end{cases}$

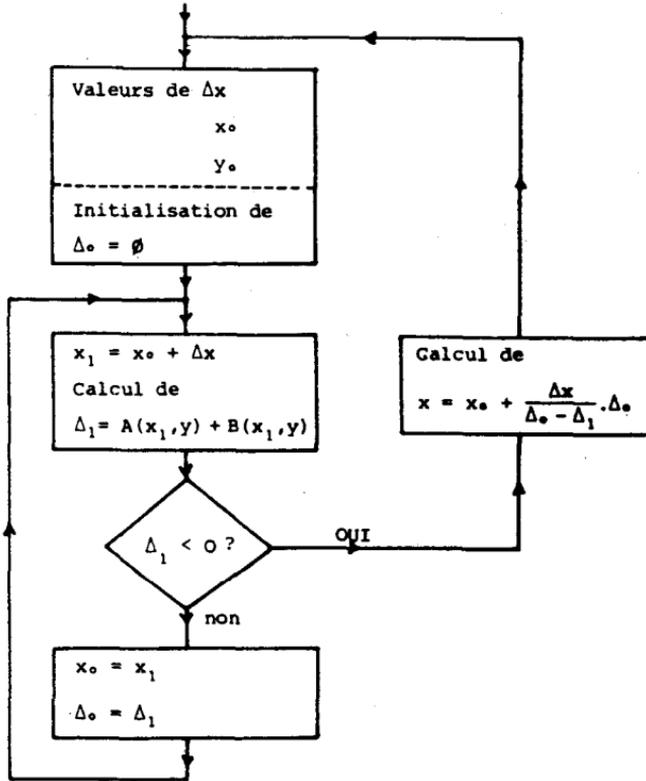
### B.2. But :

Le but du calcul est de déterminer la courbe de BERLIN et de la tracer sur une feuille de papier millimétré.

### B.3. Principe du calcul :

Les équations (1) ne pouvant être résolues analytiquement, le calcul est fait par approximations successives : on se fixe  $y$  et on cherche  $x$  par incréments successives de  $\Delta x$  à partir d'une valeur choisie  $x_0$  de sorte que, entre deux valeurs successives de  $x$ , l'expression  $\Delta = A(x,y) + B(x,y)$  devienne négative. La valeur de  $x$  est alors calculée par interpolation entre les deux dernières valeurs.

## B.4. Organigramme du programme :



## B.5. Résultat :

Il est résumé dans le tableau ci-après et illustré par la fig. 20.

$x$ ( $\Delta x = 0,001$ )	$x$ ( $\Delta x = 0,01$ )	$x$ ( $\Delta x = 0,1$ )	$Y_0$
	1,0065	1,0076	0,3
1,0280	1,0280	1,0295	0,5
	1,0691	1,0702	0,7
	1,0971	1,0972	0,8
1,1662	1,1662	1,1677	1
	1,2499	1,2517	1,2
	1,2963	1,2965	1,3
1,3961	1,3961	1,3963	1,5

	1,5035	1,5038	1,7
	1,5595	1,5611	1,8
1,6752	1,6753	1,6764	2
	1,7950	1,7953	2,2
	1,8561	1,8575	2,3
1,9804	1,9804	1,9812	2,5

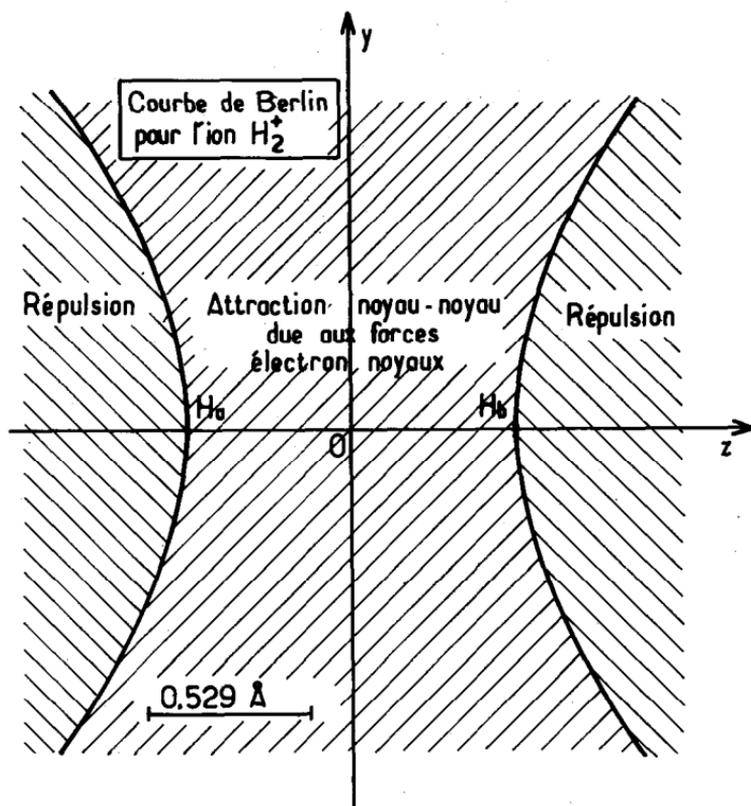
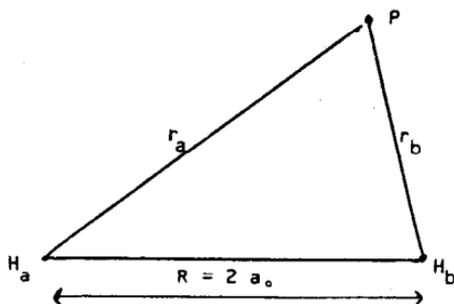


Fig. 20. — Courbes de BERLIN du cation  $H_2^+$ .

### C. ION $H_2^+$ : TRACÉ DES COURBES A DENSITE ELECTRONIQUE CONSTANTE DANS LE CAS DE L'ORBITALE LIANTE.

#### C.1. Position du problème :

On montre dans le cours que la densité électronique de l'ion  $H_2^+$  — orbitale liante — vaut au point P défini par  $r_a$  et  $r_b$  :



$$Q(P) = \left| \frac{\psi(P)^2}{\text{liante}} \right|, \text{ soit :}$$

$$Q(P) = \frac{K^3}{2\pi(1 + S_{AB})} \left( e^{-K \frac{r_a}{a_0}} + e^{-K \frac{r_b}{a_0}} \right)^2 \quad (1)$$

avec :

$$S_{AB} = e^{-\frac{K \cdot R}{a_0}} \left( 1 + \frac{K \cdot R}{a_0} + \frac{K^2}{3} \left( \frac{R}{a_0} \right)^2 \right) \quad (2)$$

où  $K$  est un facteur d'optimisation permettant d'ajuster au mieux les résultats théoriques du calcul et les résultats expérimentaux. On montre que la valeur optimale est obtenue pour  $R = 2 a_0$  et  $K = 1,24$ . Pour simplifier les calculs, étant donné la capacité des calculateurs, nous avons fait les calculs avec  $R = 2 a_0$  et  $K = 1$ , donc :

$$Q(P) = \frac{1}{9,9679776} \cdot \left( e^{-\frac{r_a}{a_0}} + e^{-\frac{r_b}{a_0}} \right)^2 \quad (3)$$

### C.2. But :

On se propose de déterminer le lieu des points d'un plan contenant les deux noyaux (symétrie axiale) pour lesquels la densité électronique a une valeur donnée  $Q_0$  (courbes iso  $Q$ ).

### C.3. Principe du calcul :

Pour la valeur choisie  $Q_0$  de  $Q$ , on se donne une valeur de  $\frac{r_b}{a_0}$  et on calcule, si elle existe, la valeur correspondante de  $\frac{r_a}{a_0}$ .

Les intersections des cercles centrés sur  $H_a$  de rayon  $\frac{r_a}{a_0}$  (ou  $\frac{r_b}{a_0}$ ) et centrés sur  $H_b$  de rayon  $\frac{r_b}{a_0}$  (ou  $\frac{r_a}{a_0}$ ) donnent 4 points de la courbe iso  $q$  pour la valeur  $q_0$  (4 points pour des raisons évidentes de symétrie).

D'après (3) :

$$\frac{r_a}{a_0} = -\ln \left( \sqrt{9,9679776 \cdot q_0} - e^{-\frac{r_b}{a_0}} \right) \quad (4)$$

CONDITIONS D'EXISTENCE D'UNE SOLUTION POUR  $r_a/a_0$ .

a) La relation (4) impose que :

$$\sqrt{9,9679776 \cdot q_0} - e^{-\frac{r_b}{a_0}} > 0$$

soit :

$$\frac{r_b}{a_0} > -\frac{1}{2} \ln(9,9679776 \cdot q_0) \quad (5)$$

b) Il faut que les cercles s'interceptent donc :

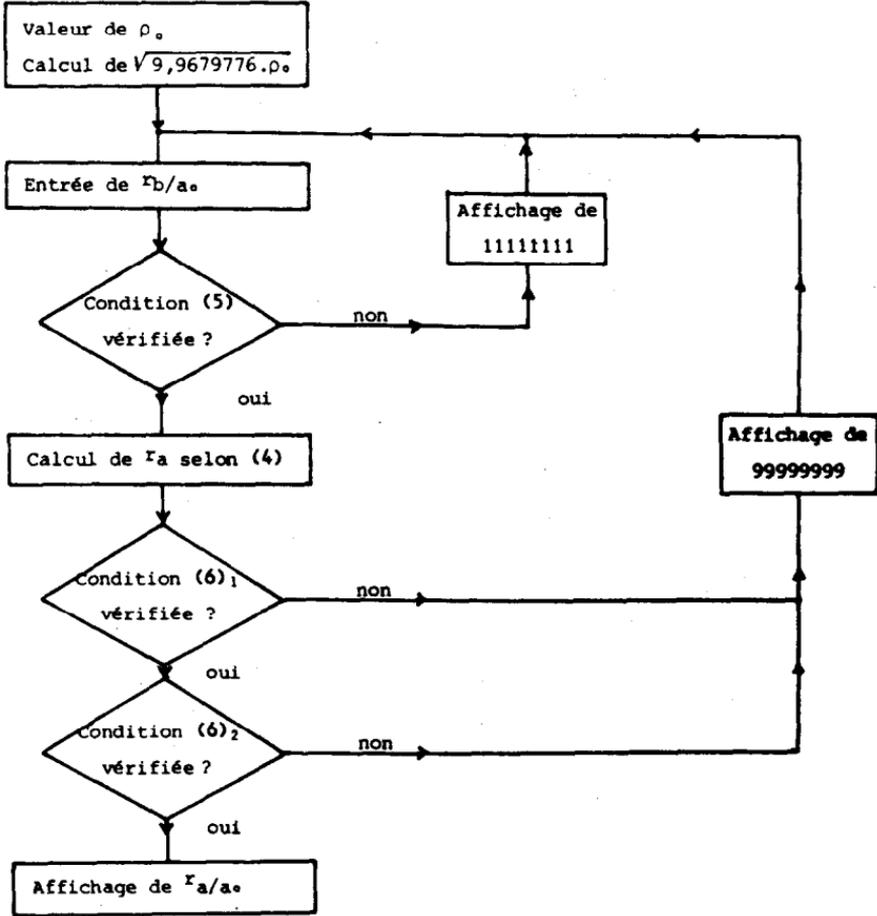
$$\frac{r_a}{a_0} + \frac{r_b}{a_0} > 2 \quad (6)_1$$

$$\left| \frac{r_a}{a_0} - \frac{r_b}{a_0} \right| < 2 \quad (6)_2$$

On recommencera le calcul de  $r_a$  pour autant de valeurs désirées de  $r_b$ .

Les résultats seront reportés sur une feuille où sont tracés des cercles centrés sur  $H_a$  et  $H_b$  et de rayon variant par pas de  $0,2 a_0$ .

C.4. Organigramme du calcul :



C.5. Résultat :

Un exemple de résultat obtenu est résumé dans le tableau ci-après et illustré sur la fig. 21.

$\rho = 0,01$ 

$r_{b/a_0}$	1,4	1,6	1,8	2	2,2	2,4	2,6	2,8	3	3,2	3,25
$r_{a/a_0}$	2,672	2,173	1,894	1,713	1,585	1,492	1,421	1,367	1,325	1,291	1,294

 $\rho = 0,02$ 

$r_{b/a_0}$	1	1,2	1,4	1,6	1,8	2	2,2	2,4	2,6	2,8	2,92
$r_{a/a_0}$	2,543	1,929	1,610	1,408	1,269	1,167	1,092	1,033	0,988	0,953	0,935

 $\rho = 0,03$ 

$r_{b/a_0}$	1	1,2	1,4	1,6	1,8	2	2,2	2,4	2,6	2,7	
$r_{a/a_0}$	1,721	1,404	1,203	1,064	0,964	0,888	0,830	0,785	0,750	0,735	

 $\rho = 0,04$ 

$r_{b/a_0}$	1	1,2	1,4	1,6	1,8	2	2,2	2,4	2,5	2,58	2,6
$r_{a/a_0}$	1,333	1,108	0,955	0,845	0,763	0,701	0,653	0,615	0,599	0,588	

 $\rho = 0,05$ 

$r_{b/a_0}$	1	1,1	1,2	1,3	1,5	1,8	2	2,2	2,25	2,4	2,45
$r_{a/a_0}$		0,986	0,904	0,836	0,728	0,615	0,561	0,519	0,510	0,486	0,479

 $\rho = 0,06$ 

$r_{b/a_0}$	1	1,2	1,4	1,6	1,8	2	2,2	2,35			
$r_{a/a_0}$	0,903	0,750	0,641	0,560	0,497	0,449	0,412	0,389			

 $\rho = 0,07$ 

$r_{b/a_0}$	1,6	1,7	1,8	1,9	2	2,1	2,2	2,3			
$r_{a/a_0}$	0,457	0,427	0,400	0,377	0,357	0,338	0,322	0,308			

 $\rho = 0,1$ 

$r_{b/a_0}$	1	1,2	1,4	1,6	1,8	1,9	2	2,1	2,05	1,95	
$r_{a/a_0}$	99999999					0,164	0,147	0,132	0,140	0,155	

$$a_0 = 0.529 \text{ \AA}$$

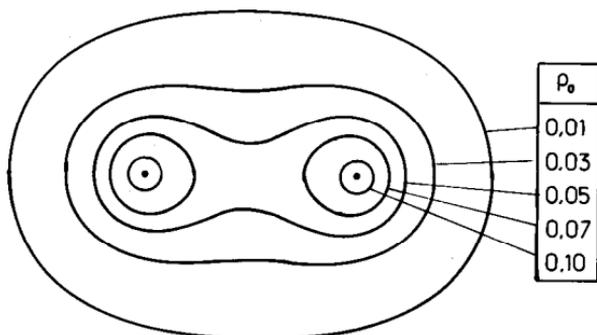


Fig. 21. — Courbes isodensité de l'orbitale moléculaire liante de  $H_2^+$ .

#### D. PROBABILITE DE PRESENCE DE L'ELECTRON. UN MODE D'ILLUSTRATION.

##### D.1. Position du problème :

La densité volumique de probabilité de présence d'un électron dans un atome ou un édifice d'atomes est égale au carré de la fonction d'onde associée.

$$P(r, \theta) = |\psi(r, \theta)|^2. \quad (1)$$

##### D.2. But :

Le but de cette illustration est d'obtenir, dans un plan contenant le centre de symétrie (ou l'axe de symétrie) de l'édifice, le tracé d'un point aléatoirement placé avec une probabilité égale à la densité volumique de probabilité de présence de l'électron en ce point. En recommençant cette opération pour un grand nombre de points tirés au hasard, on obtient alors une densité de points par unité de surface proportionnelle à la densité volumique de probabilité de présence de l'électron dans le plan choisi.

##### D.3. Principe :

Les calculateurs permettent, par diverses méthodes (8), d'obtenir un nombre au hasard, compris par exemple entre 0 et 1. La

(8) Un exemple de méthode simple de « tirs aléatoires » d'un nombre entre 0 et 1 est la suivante :

- 1) prendre un nombre quelconque strictement compris entre 0 et 1 ;
- 2) multiplier ce nombre par 997 (nombre premier) ;
- 3) conserver sa partie fractionnaire : c'est le premier nombre tiré au hasard ;
- 4) recommencer les opérations 2) et 3) pour obtenir à partir de ce nombre le deuxième nombre tiré au hasard, puis à partir du second le troisième, etc.

méthode est d'autant meilleure que, pour un grand nombre d'essais (on parlera de *tirs aléatoires*), la répartition des nombres obtenus est uniforme entre les deux bornes choisies.

La succession de deux *tirs aléatoires* notés  $X_1$  et  $Y_1$  entre  $-RM$  et  $+RM$  permet d'obtenir un point  $M$  aléatoirement placé dans le carré de côté  $2RM$  et centré sur  $0$  (fig. 22). Les coordonnées polaires de ce point seront notées  $R_1$  et  $T_1$ .

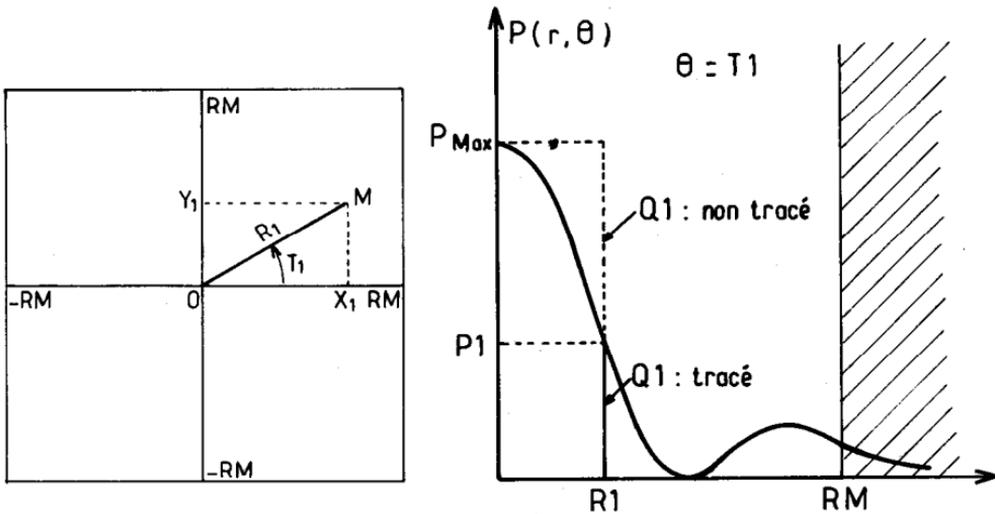


Fig. 22. — gauche : visualisation d'un point aléatoire  $M$ ,

droite : principe de visualisation de la densité volumique de probabilité de présence électronique.

Si la fonction *tir aléatoire* est convenablement réalisée, on obtient au cours de quelques centaines de *tirs* un remplissage homogène du carré par les points obtenus.

Effectuons maintenant, après les deux premiers *tirs* qui positionnent au hasard le point  $M$  un troisième *tir* entre  $0$  et  $P_{Max}$  où  $P_{Max}$  est la valeur maximale que prend la densité de probabilité de présence de l'électron dans le carré considéré. Appelons  $Q_1$  la valeur obtenue entre  $0$  et  $P_{Max}$ .

Il nous est possible, connaissant l'expression de la fonction d'onde, de calculer la valeur  $P_1$  de  $P(r, \theta)$  au point  $M$  :

$$P_1 = P(R_1, T_1) = |\Psi(R_1, T_1)|^2. \quad (2)$$

C'est la comparaison de  $P_1$  à  $Q_1$  qui permet de *visualiser* la notion de densité de probabilité de présence, en effet : la probabilité pour que  $Q_1$  soit compris entre 0 et  $P_1$  vaut :

$$P(0 \leq Q_1 \leq P_1) = \frac{P_1}{P_{Max}}. \quad (3)$$

Donc, si nous ne traçons le point M de coordonnées  $R_1, T_1$  que si :

$$Q_1 \leq P_1 \quad (4)$$

la probabilité de tracer ce point est égale (à la constante multiplicative près  $\frac{1}{P_{Max}}$ ) à la densité volumique de probabilité de présence de l'électron (fig. 22).

En recommençant un grand nombre de fois cette séquence de trois *tirs aléatoires* et de décision de tracer ou non le point obtenu selon la relation (4), nous obtiendrons un *nuage* de points dont la densité surfacique (nombre de points par unité de surface) est proportionnelle à la densité volumique de probabilité de présence de l'électron.

Nous donnerons, à titre d'application, l'illustration dans les cas suivants :

{	orbitale 1 s	de l'atome d'hydrogène		
	orbitale 2 s	»	»	»
	orbitale 2 p	»	»	»

{	orbitale liante	de l'ion $H_2^+$		
	orbitale antiliante	»	»	»

## D.4. Les exemples traités :

Les fonctions d'onde utilisées dans les exemples choisis sont récapitulées dans les deux tableaux suivants :

## a) ORBITALES DE L'ATOME D'HYDROGÈNE.

Orbitale	Symétrie	$\Psi(r, \theta)$	$P(r, \theta)$ *	$P_{Max}$ *
1s	Centre	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-r/a_0}$	$e^{-2r}$	1
2s	Centre	$\frac{1}{4\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$	$(2-r)^2 \cdot e^{-r}$	4
2p <sub>z</sub>	Axe	$\frac{1}{4\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{r}{a_0} \cdot \cos\theta \cdot e^{-r/2a_0}$	$r^2 \cdot \cos^2\theta \cdot e^{-r}$	$\frac{1}{e^2} = 0,1353$

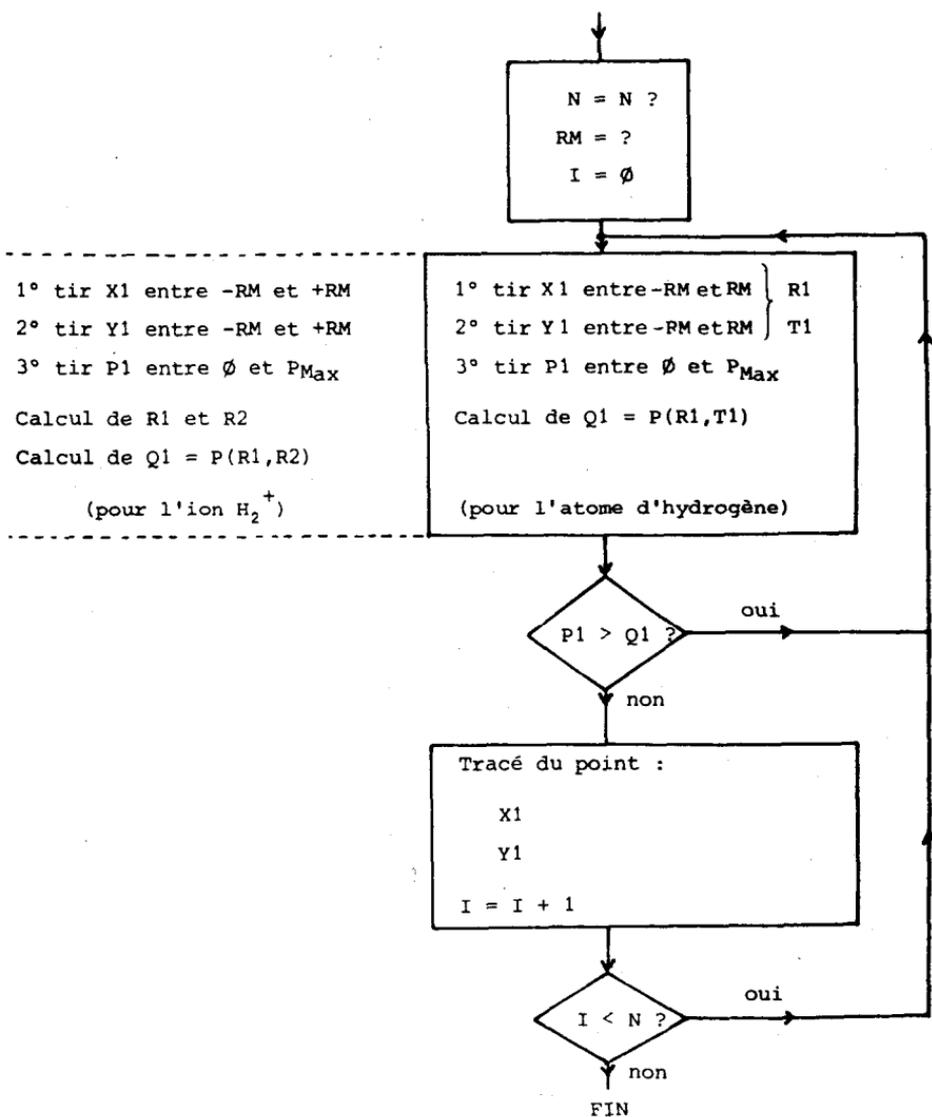
\* Dans ces colonnes, les grandeurs sont exprimées en unités atomiques ; de plus, nous avons éliminé les constantes de normalisation qui interviennent de la même façon dans le calcul de  $P(r, \theta)$  et celui de  $P_{Max}$ .

b) ORBITALES DE L'ION H<sub>2</sub><sup>+</sup>.

Orbitale	Symétrie	$\Psi(r_a, r_b)$	$P(r_a, r_b)$ ‡	$P_{Max}$ ‡
liante	axe	$\frac{K^{3/2} a_0^{-3/2}}{\sqrt{2\pi(1+S)}} \left( e^{-\frac{Kr_a}{a_0}} + e^{-\frac{Kr_b}{a_0}} \right)$	$\frac{1}{4,8216108} (e^{-1,24r_a} + e^{-1,24r_b})^2$	0,2436
anti liante	axe	$\frac{K^{3/2} a_0^{-3/2}}{\sqrt{2\pi(1-S)}} \left( e^{-\frac{Kr_a}{a_0}} - e^{-\frac{Kr_b}{a_0}} \right)$	$\frac{1}{6,13805069} (e^{-1,24r_a} - e^{-1,24r_b})^2$	0,1368

‡ Dans ces colonnes, les grandeurs sont exprimées en unités atomiques ; de plus, les calculs ont été faits pour  $K = 1,24$  et  $R_{AB} = 2r_0$  (valeurs qui optimisent les résultats).

## D.5. Organigramme :



## D.6. Exemple de résultat :

Le résultat concernant l'orbitale 2 pz est visualisé sur la fig. 23.

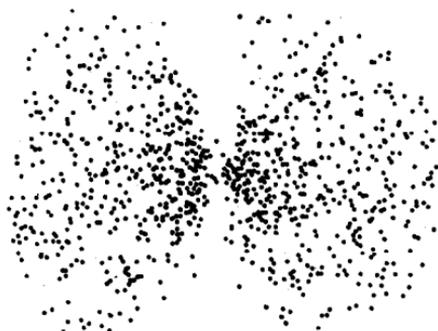
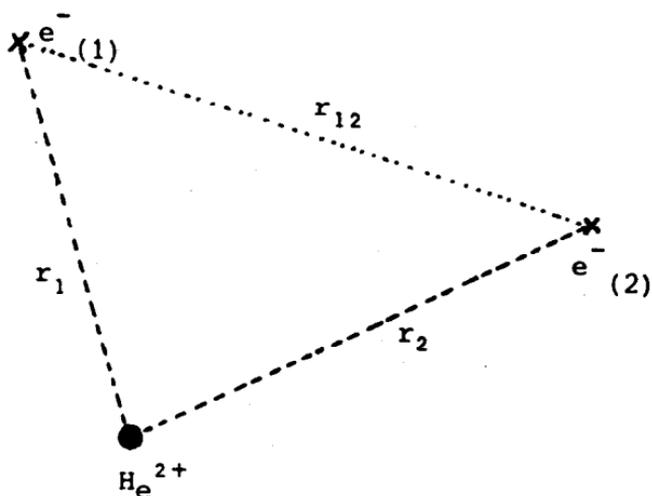


Fig. 23. — Exemple de visualisation de l'orbitale  $2 p_z$ .  
 Nombre de points : 1 000.  
 Distance minimum : 6.

### E. CALCUL DE L'ENERGIE DE L'ATOME D'HELIUM PAR LA METHODE HARTREE-FOCK.

#### E.1. Position du problème :



Dans la méthode de HARTREE-FOCK, on cherche la meilleure fonction d'onde représentant l'atome d'hélium sous la forme :

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_{(1)} \cdot \alpha_{(1)} & \Psi_{(1)} \cdot \beta_{(1)} \\ \Psi_{(2)} \cdot \alpha_{(2)} & \Psi_{(2)} \cdot \beta_{(2)} \end{vmatrix}$$

en résolvant l'équation de HARTREE-FOCK :

$$\hat{F}_{(1)} \cdot \Psi_{(1)} = \varepsilon_1 \cdot \Psi_{(1)}$$

Pour cela, on développe la fonction  $\Psi_{(1)}$  sur une base de fonctions  $\chi_1$  telles que :

$$\Psi_{(1)} = \sum^q c_q \cdot \chi_q$$

L'équation de HARTREE-FOCK se transforme en un ensemble de  $q$  équations linéaires.

$$\sum_q C_q \cdot (F_{pq} - \varepsilon \cdot S_{pq}) = 0 \quad \text{avec} \quad F_{pq} = I_{pq} + \sum_r \sum_s C_n \cdot C_s \cdot \langle pq | rs \rangle \quad (1)$$

Les  $F_{pq}$  sont des fonctions des coefficients  $C_q$  choisis. Un procédé itératif permettra donc d'optimiser le choix de  $C_q$  de manière à obtenir une valeur minimale de l'énergie de l'atome d'hélium.

### E.2. But :

On se donne les fonctions  $\chi_1$  et  $\chi_2$  et on calcule pour un jeu de coefficients  $C_1, C_2$  l'énergie de l'atome d'hélium. Le résultat de ce calcul permet de proposer un nouveau jeu de valeurs pour  $C_1$  et  $C_2$  d'où une nouvelle valeur d'énergie, etc. Le résultat converge vers une valeur minimale de l'énergie. On peut alors recommencer pour une nouvelle expression de  $\chi_1$  et  $\chi_2$ .

### E.3. Principe du calcul :

Les fonctions  $\chi_1$  et  $\chi_2$  de départ sont du type de celle de l'orbitale  $1s$  de l'atome d'hydrogène :

$$\chi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \alpha_1^{3/2} \cdot e^{-\alpha_1 \cdot r_1}; \quad \chi_2 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \alpha_2^{3/2} \cdot e^{-\alpha_2 \cdot r_2}$$

où  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  sont des constantes dont on pourra optimiser les valeurs.

Il faut alors calculer les diverses intégrales apparaissant dans l'équation de HARTREE-FOCK.

Avec l'opérateur hamiltonien pris sous la forme :

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_{12}$$

et

$$\left. \begin{aligned} \hat{H}_1 &= \left( -\frac{1}{2} \hat{\Delta} - \frac{\hat{Z}}{r} \right)_1 \\ \hat{H}_2 &= \left( -\frac{1}{2} \hat{\Delta} - \frac{\hat{Z}}{r} \right)_2 \end{aligned} \right\} \text{monoélectronique}$$

$$\hat{H}_{12} = \left( \frac{\hat{1}}{r_{12}} \right) \left. \vphantom{\hat{H}_1} \right\} \text{biélectronique}$$

on obtient les valeurs suivantes :

a) INTÉGRALES MONOÉLECTRONIQUES  $I_{pq}$  :

$$I_{pq} = 4 \left( \frac{\sqrt{\alpha_p \cdot \alpha_q}}{\alpha_p + \alpha_q} \right)^3 \cdot \{ \alpha_p \cdot \alpha_q - Z(\alpha_p + \alpha_q) \} \quad (2)$$

b) INTÉGRALES DE RECOUVREMENT  $S_{pq}$  :

$$\left. \begin{aligned} S_{11} &= S_{22} = 1 \\ S_{12} &= S_{21} = \left( \frac{2\sqrt{\alpha_1 \alpha_2}}{\alpha_1 + \alpha_2} \right)^3 \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

c) INTÉGRALES BIÉLECTRONIQUES  $\langle pq | rs \rangle$  :

$$\langle pq | rs \rangle = \langle i | j \rangle = 32 (P_i \cdot P_j)^{3/2} \cdot \dots \left\{ \frac{1}{S_i^3 \cdot S_j^2} - \frac{1}{S_i^3 (S_i + S_j)^2} - \frac{1}{S_i^2 (S_i + S_j)^3} \right\} \quad (4)$$

avec  $S_i = \alpha_p + \alpha_q$ ;  $S_j = \alpha_r + \alpha_s$   
 $P_i = \alpha_p \cdot \alpha_q$ ;  $P_j = \alpha_r \cdot \alpha_s$ .

d) ON PEUT ALORS CALCULER  $F_{pq}$  par utilisation de la relation (1) en se donnant un jeu des coefficients  $C_q$  de départ, soit :

$$C_1^0; \quad C_2^0.$$

e) POUR CALCULER  $\varepsilon$ , il faut alors résoudre l'équation :

$$\begin{vmatrix} F_{11} - \varepsilon & F_{12} - \varepsilon \cdot S_{12} \\ F_{21} - \varepsilon \cdot S_{21} & F_{22} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

qui exprime que le déterminant du système (1) est nul. D'où :

$$\varepsilon = \frac{-Q \pm \sqrt{Q^2 - 4(1 - S_{12}^2) \cdot (F_{11} \cdot F_{22} - F_{12}^2)}}{2(1 - S_{12}^2)} \quad (5)$$

avec  $Q = 2 \cdot S_{12} \cdot F_{12} - (F_{11} + F_{22})$ .

L'énergie est alors calculée en écrivant :

$$E = 2I + J$$

avec  $I = \sum_p \sum_q C_p \cdot C_q \cdot I_{pq}$

$$J = \sum_p \sum_q \sum_r \sum_s C_p \cdot C_q \cdot C_r \cdot C_s \cdot \langle pq | rs \rangle$$

soit plus simplement :

$$E = \sum_p \sum_q C_p \cdot C_q \cdot (I_{pq} + F_{pq}) \quad (6)$$

f) CALCUL DES NOUVEAUX COEFFICIENTS :

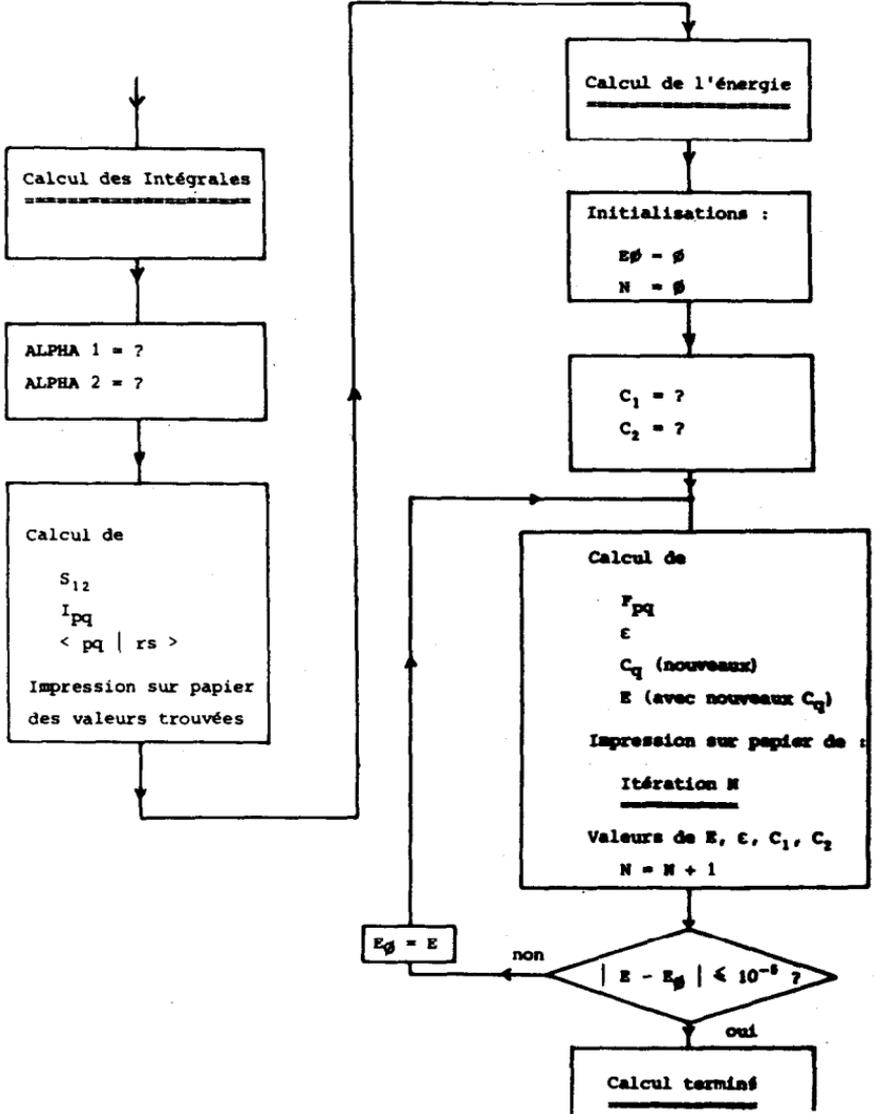
Ils se calculent en utilisant les relations (1) dans lesquelles on connaît maintenant  $F_{pq}$  et  $\varepsilon$ . On trouve :

$$C_1 = \frac{1}{\sqrt{1 - 2 \cdot C \cdot S_{12} + C^2}}; \quad C_2 = -C_1 \cdot C \quad (7)$$

avec  $C = \frac{F_{11} - \varepsilon}{F_{12} - \varepsilon \cdot S_{12}}$

On peut alors recommencer le calcul avec ce nouveau jeu de coefficients  $C_1, C_2$ .

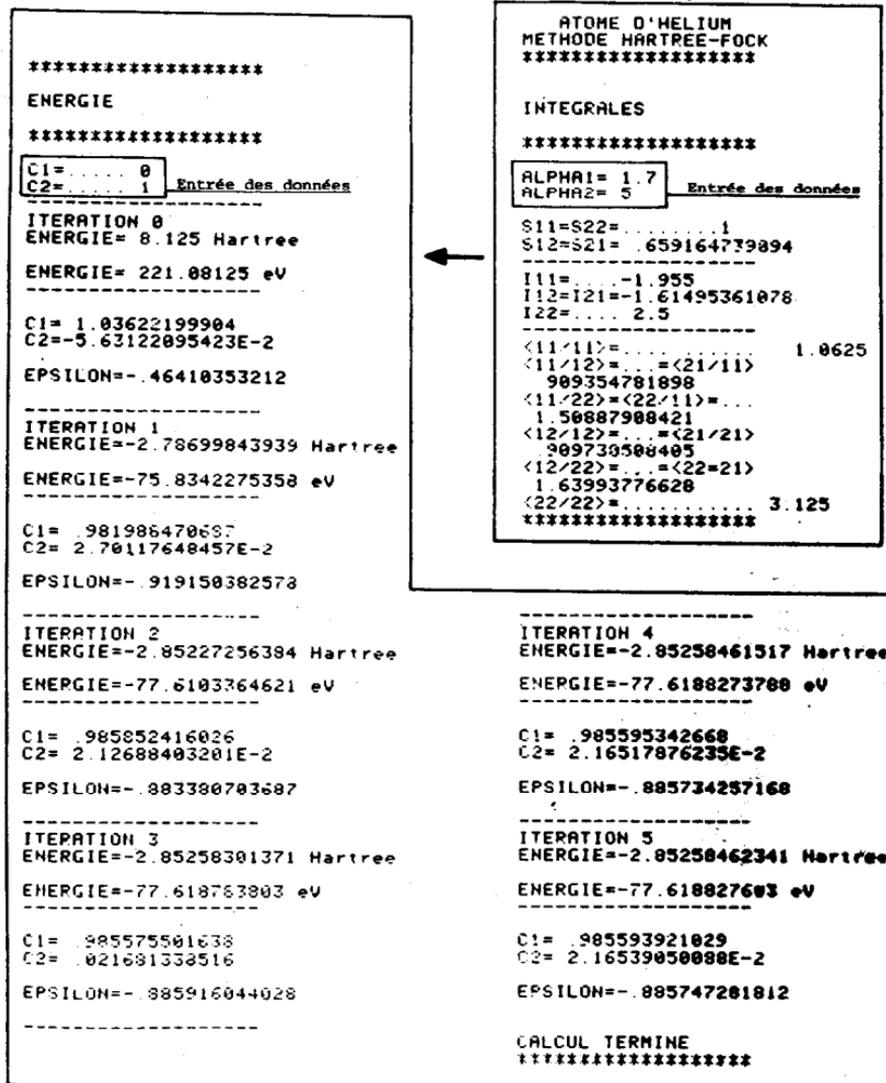
E.4. Organigramme du programme :



## E.5. Exemple de résultat de calcul :

Les valeurs choisies sont :  $\alpha_1 = 1,7$  et  $\alpha_2 = 5$ .

Le jeu des coefficients de départ sont :  $C_1 = 0$  et  $C_2 = 1$ .



On notera la convergence des résultats obtenus.

## V. LA LIAISON COVALENTE DANS L'ENSEIGNEMENT DU SECOND CYCLE

Nous allons maintenant aborder l'aspect pédagogique de l'enseignement concernant la liaison chimique en classes de seconde et première. Nous nous bornerons ici à proposer des « procédures » pédagogiques possibles étant bien entendu qu'elles ne sont pas forcément directement applicables dans l'ensemble des classes envisagées.

### A. LA LIAISON COVALENTE EN CLASSE DE SECONDE.

a) Introduire la notion de *densité électronique volumique*, notée  $\rho(r)$ , de dimension  $L^{-3}$  et telle que, dans le cas de l'atome d'hydrogène  $\int_0^{\infty} \rho(r) 4 \pi r^2 dr = 1$ , et montrer intuitivement comment, dans ce cas, cette grandeur décroît continûment du noyau vers l'infini.

Bien entendu, il n'est pas question d'introduire ici un quelconque développement mathématique. On s'appuiera plutôt sur l'exemple connu, basé sur la répartition surfacique des habitants dans une ville hypothétique « hydrogéoïde ». On fera bien comprendre aux élèves l'essence probabiliste de  $\rho(r)$  et on indiquera, sans commentaires, qu'il existe des méthodes expérimentales et théoriques de mesure et de calcul de  $\rho(r)$ .

b) Il est alors *indispensable* d'introduire la notion de *densité électronique radiale*, beaucoup plus subtile. Il s'agit de  $4 \pi \rho(r) r^2$ , de dimension  $L^{-1}$ . On se servira bien entendu, de l'exemple déjà cité. On montrera intuitivement que le produit d'une fonction croissante de  $r$  (le polynôme en  $r$ ) par une fonction décroissante de  $r$  (la gaussienne  $\rho(r) \propto e^{-(r/a_0)^2}$  passe par un maximum.

Pour l'atome d'hydrogène avec l'électron dans l'état  $1s$ ,  $r_M \simeq a_0 \simeq 0.053$  nm. Il faut alors bien expliquer que ce maximum de densité électronique radiale permet une *modélisation* de l'atome, très utile par la suite (on présentera les modèles de plusieurs atomes en mettant en évidence les volumes différents que l'on expliquera très sommairement par analogie avec l'atome d'hydrogène). Il est totalement inutile — et très dangereux — d'introduire une modélisation de type Bohr.

c) Présenter alors la molécule  $H_2$  ou, plus exactement, une cartographie de densité électronique volumique et *expliquer* très simplement la liaison covalente en indiquant que l'accroissement de densité de charge négative entre les noyaux attire ces noyaux

l'un vers l'autre (attraction électrostatique), provoquant la liaison. Mais il est indispensable de faire également remarquer aux élèves que l'accroissement de densité à l'extérieur de la zone de liaison déstabilise celle-ci, en attirant plus fortement le noyau voisin que le noyau éloigné (attraction antiliante). Le bilan total est positif : la charge électronique, prise dans son ensemble, attire les deux noyaux l'un vers l'autre jusqu'à ce que la répulsion internucléaire compense cette attraction. Cette explication très simple est une image fidèle de la théorie mécanistique présentée précédemment.

Notons en conclusion que le terme *interpénétration* des couches électroniques nous semble bien maladroit. Comment ne pas, dans ce cas, désorienter complètement de très jeunes élèves qui viennent de découvrir qu'en électricité deux charges de même signe se repoussent ?

## B. LA LIAISON COVALENTE EN CLASSE DE PREMIERE.

Avant de formuler nos propositions quant à la présentation des liaisons multiples, nous allons présenter les résultats du calcul HF—LCAO des quatre molécules étudiées en précisant chaque fois et, successivement, la géométrie moléculaire, les O.M. délocalisées obtenues, un ou deux jeux particuliers d'O.M. localisées et leur « visualisation ».

### METHANE.

#### 1. GÉOMÉTRIE MOLÉCULAIRE (fig. 24) :

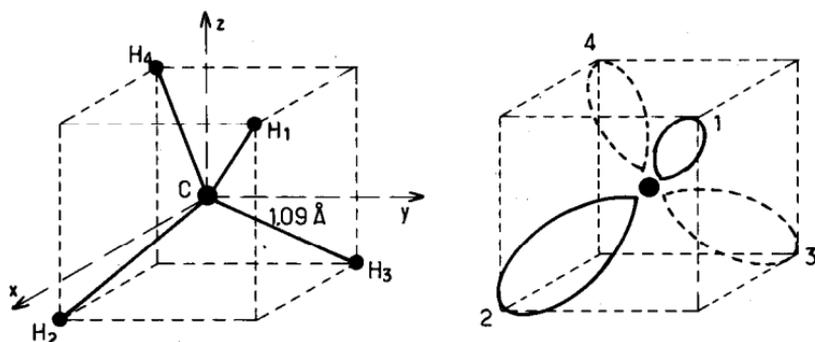


Fig. 24. — gauche : géométrie moléculaire du méthane (10 électrons), droite : visualisation des O.M. du méthane.

## 2. O.M. DÉLOCALISÉES :

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi_1 \approx 1 s_c \\ \psi_2 \approx 0.10 (1 s_{H_1} + 1 s_{H_2} + 1 s_{H_3} + 1 s_{H_4}) + 0.58 (2 s_c) \\ \psi_3 \approx 0.32 (1 s_{H_1} + 1 s_{H_2} - 1 s_{H_3} - 1 s_{H_4}) + 0.55 (2 p_{xc}) \\ \psi_4 \approx 0.32 (1 s_{H_1} - 1 s_{H_2} + 1 s_{H_3} - 1 s_{H_4}) + 0.55 (2 p_{yc}) \\ \psi_5 \approx 0.32 (1 s_{H_1} - 1 s_{H_2} - 1 s_{H_3} + 1 s_{H_4}) + 0.55 (2 p_{zc}). \end{array} \right.$$

## 3. O.M. LOCALISÉES :

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi_1 \approx 1 s_c \\ \psi_2 \approx 0.29 (2 s_c) + 0.29 (2 p_{xc} + 2 p_{yc} + 2 p_{zc}) + 0.57 (1 s_{H_1}) \\ \psi_3 \approx 0.29 (2 s_c) + 0.29 (2 p_{xc} - 2 p_{yc} - 2 p_{zc}) + 0.57 (1 s_{H_2}) \\ \psi_4 \approx 0.29 (2 s_c) + 0.29 (-2 p_{xc} + 2 p_{yc} - 2 p_{zc}) + 0.57 (1 s_{H_3}) \\ \psi_5 \approx 0.29 (2 s_c) + 0.29 (-2 p_{xc} - 2 p_{yc} + 2 p_{zc}) + 0.57 (1 s_{H_4}). \end{array} \right.$$

## 4. « VISUALISATION » DES ORBITALES (fig. 24) :

Il faut noter, dans les O.M. localisées, la valeur unique (0.29) du coefficient affectant les orbitales  $2 p_{xc}$ ,  $2 p_{yc}$ ,  $2 p_{zc}$ . Nous retrouvons le tétraèdre régulier bien connu sans, bien entendu, faire appel au concept d'*hybridation* de PAULING. Tout comme le modèle de BOHR, cette anticipation géniale ne doit plus être incluse dans un enseignement élémentaire de la chimie qu'il faut placer dans le seul cadre de la mécanique quantique (pour éviter une possible confusion de modèles bien difficile à dissiper par la suite).

## ETHYLENE.

## 1. GÉOMÉTRIE MOLÉCULAIRE (fig. 25) :

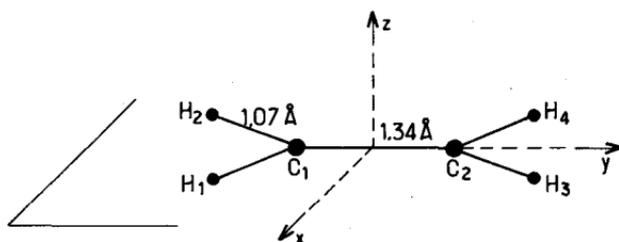
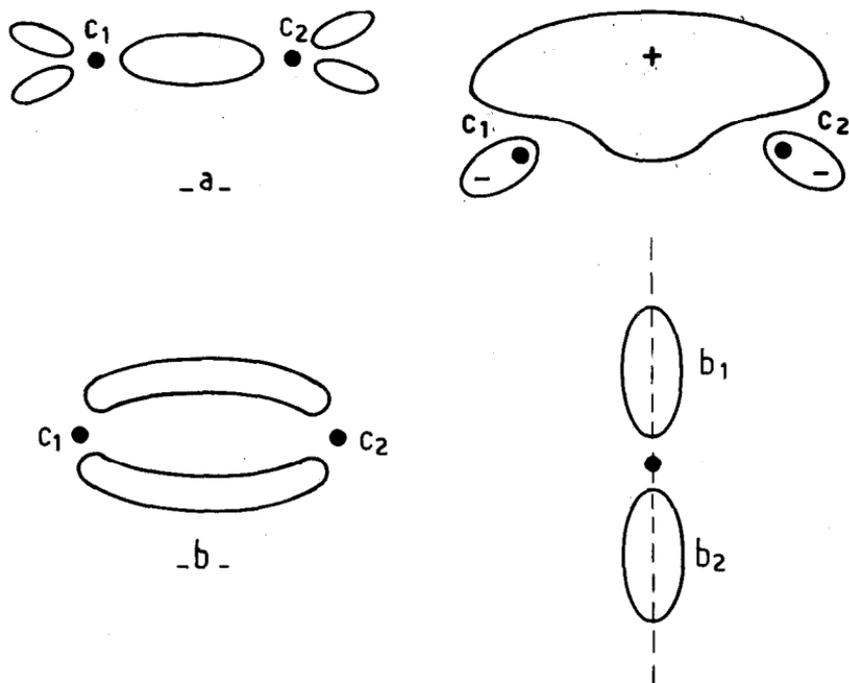


Fig. 25. — Géométrie moléculaire de l'éthylène (16 électrons),



à gauche : visualisation des orbitales  $\sigma$ - $\pi$ ,

a) orbitales  $b$  et  $\sigma$ . Les lobes négatifs, à faible contribution, sont omis,

b) orbitales  $\pi$ .

à droite : visualisation des orbitales bananes.

2. O.M. DÉLOCALISÉES :

$$\left\{ \begin{array}{l} 7 \text{ orbitales } \sigma : \quad \sigma \simeq \sum a_i \chi_i + \sum b_i \chi_i + \sum c_i \chi_i \\ \text{sauf } 2 p_z \quad \text{sauf } 2 p_z \\ 1 \text{ orbitale } \pi : \quad \pi \simeq 0.63 [2 p_z(C_1) + 2 p_z(C_2)]. \end{array} \right.$$

3. O.M. LOCALISÉES :

3.1. Version «  $\sigma$ - $\pi$  ».

a) orbitales  $\sigma$  :

— résultat du calcul :

$$1 s_1 \simeq 1 s_{C_1}$$

$$1 s_2 \simeq 1 s_{C_2}$$

$$b(C_1H_1) \simeq 0.37(2 s_{C_1}) - 0.26(2 p_{x_{C_1}}) + 0.41(2 p_{y_{C_1}}) + 0.49(1 s_{H_1})$$

(4 identiques)

$$\sigma(C_1C_2) \simeq 0.35(2 s_{C_1}) + 0.42(2 p_{x_{C_1}}) + 0.35(2 s_{C_2}) - 0.42(2 p_{x_{C_2}})$$

b) orbitales  $\pi$  :

— résultat du calcul :

$$\pi(C_1C_2) \simeq 0.63 [(2 p_{z_{C_1}}) + (2 p_{z_{C_2}})].$$

c) visualisation des orbitales  $b$ ,  $\sigma$  et  $\pi$  (fig. 25).

### 3.2. Version « banane ».

a) résultat du calcul :

$$1 s_1 \simeq 1 s_{C_1}$$

$$1 s_2 \simeq 1 s_{C_2}$$

$$b(C_1H_1) \simeq 0.37(2 s_{C_1}) - 0.26(2 p_{x_{C_1}}) + 0.41(2 p_{y_{C_1}}) + 0.49(1 s_{H_1})$$

4 identiques

$$b_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_{C_1C_2} + \pi_{C_1C_2}) \simeq 0.25(2 s_{C_1}) + 0.30(2 p_{x_{C_1}}) + \dots$$

$$\dots 0.45(2 p_{z_{C_1}}) + 0.25(2 s_{C_2}) - 0.30(2 p_{x_{C_2}}) + 0.45(2 p_{z_{C_2}})$$

$$b_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_{C_1C_2} - \pi_{C_1C_2}) \simeq 0.25(2 s_{C_1}) + 0.30(2 p_{x_{C_1}}) - \dots$$

$$\dots 0.45(2 p_{z_{C_1}}) + 0.25(2 s_{C_2}) - 0.30(2 p_{x_{C_2}}) - 0.45(2 p_{z_{C_2}})$$

b) visualisation des orbitales bananes (fig. 25).

## ACETYLENE.

### 1. GÉOMÉTRIE MOLÉCULAIRE (fig. 26) :

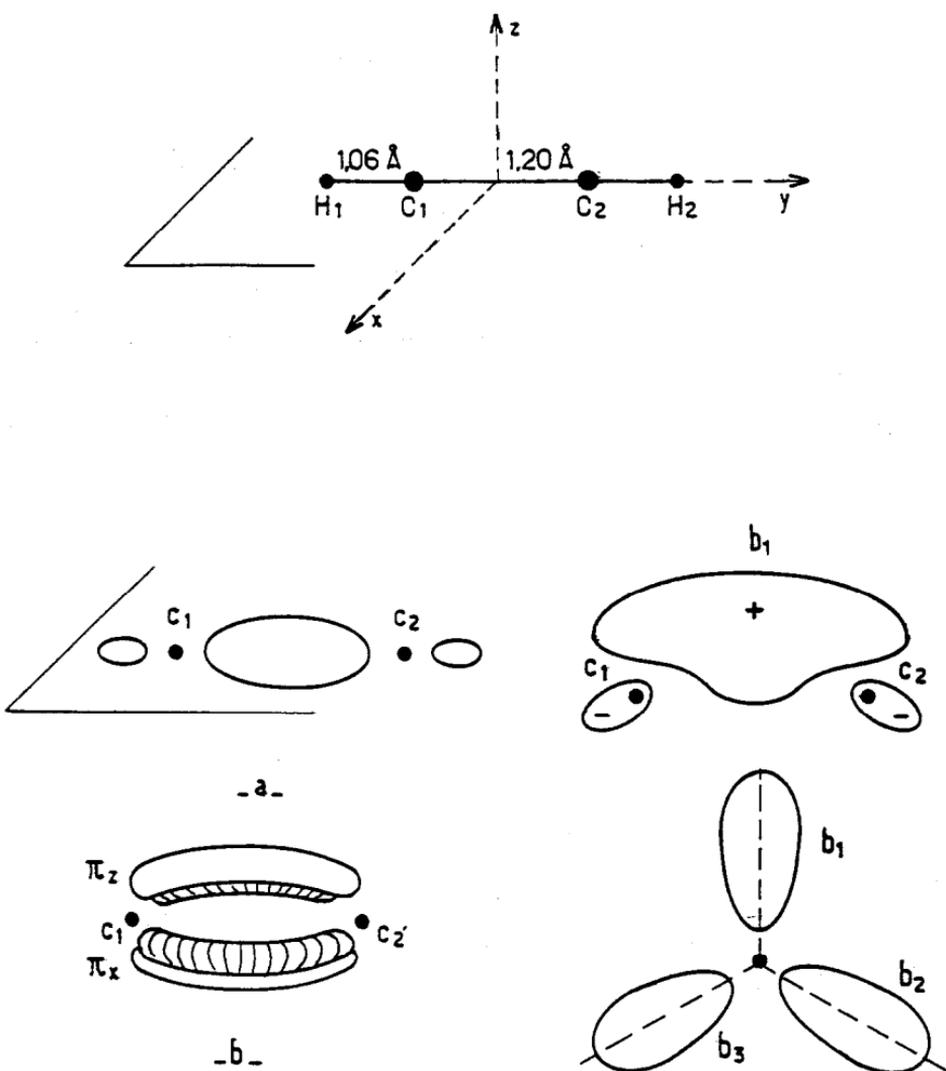


Fig. 26. — en haut : géométrie moléculaire de l'acétylène (14 électrons),  
 en bas gauche : visualisation des orbitales  $\sigma$ - $\pi$ ,  
 a) orbitales  $b$  et  $\sigma$ . Les lobes négatifs, à faible contribution,  
 sont omis,  
 b) orbitales  $\pi$ .  
 en bas droite : visualisation des orbitales bananes.

## 2. O.M. DÉLOCALISÉES :

$$\left\{ \begin{array}{l} 5 \text{ orbitales } \sigma : \quad \sigma \simeq \sum_{\text{sauf } 2 p_x \text{ et } 2 p_z}^{C_1} a_i \chi_i + \sum_{\text{sauf } 2 p_x \text{ et } 2 p_z}^{C_2} b_i \chi_i \dots \\ \dots + \sum^H c_i \chi_i \\ 2 \text{ orbitales } \pi : \quad \left\{ \begin{array}{l} \pi_1 \simeq 0.6 [(2 p_{xC_1}) + (2 p_{xC_2})] \\ \pi_2 \simeq 0.6 [(2 p_{zC_1}) + (2 p_{zC_2})]. \end{array} \right. \end{array} \right.$$

## 3. O.M. LOCALISÉES :

3.2. Version «  $\sigma$ - $\pi$  ».a) orbitale  $\sigma$  :

— résultat du calcul :

$$\left\{ \begin{array}{l} 1 s_1 \simeq 1 s_{C_1} \\ 1 s_2 \simeq 1 s_{C_2} \\ b(C_1H_2) \simeq 0.44 (2 s_{C_1}) - 0.46 (2 p_{xC_1}) + 0.45 (1 s_{H_1}) \\ \quad 2 \text{ identiques} \\ \sigma_{C_1C_2} \simeq 0.40 (2 s_{C_1}) + 0.35 (2 p_{xC_1}) + 0.40 (2 s_{C_2}) - 0.35 (2 p_{xC_2}). \end{array} \right.$$

b) orbitales  $\pi$  :

— résultat du calcul :

$$\left\{ \begin{array}{l} \pi_x \simeq 0.6 [(2 p_{xC_1}) + (2 p_{xC_2})] \\ \pi_z \simeq 0.6 [(2 p_{zC_1}) + (2 p_{zC_2})]. \end{array} \right.$$

c) visualisation des orbitales  $b$ ,  $\sigma$ ,  $\pi$  de l'acétylène (fig. 26).

## 3.2. Version « banane ».

— résultat du calcul :

$$\left\{ \begin{array}{l} 1 s_1 \simeq 1 s_{C_1} \\ 1 s_2 \simeq 1 s_{C_2} \\ b(C_1H_2) \simeq 0.44 (2 s_{C_1}) - 0.46 (2 p_{xC_1}) + 0.45 (1 s_{H_1}) \\ \quad 2 \text{ identiques} \end{array} \right.$$

$$b_1 = 0.23 (2 s_{C_1}) + 0.20 (2 p_{x_{C_1}}) + 0.5 (2 p_{z_{C_1}}) + 0.23 (2 s_{C_2}) \dots$$

$$\dots - 0.20 (2 p_{x_{C_2}}) + 0.5 (2 p_{z_{C_2}})$$

$$b_2 = 0.23 (2 s_{C_1}) + 0.20 (2 p_{x_{C_1}}) - 0.25 (2 p_{z_{C_1}}) + 0.43 (2 p_{y_{C_1}}) \dots$$

$$\dots + 0.23 (2 s_{C_2}) - 0.20 (2 p_{x_{C_2}}) - 0.25 (2 p_{z_{C_2}}) + 0.43 (2 p_{y_{C_2}})$$

$$b_3 = 0.23 (2 s_{C_1}) + 0.20 (2 p_{x_{C_1}}) - 0.25 (2 p_{z_{C_1}}) - 0.43 (2 p_{y_{C_1}}) \dots$$

$$\dots + 0.23 (2 s_{C_2}) - 0.20 (2 p_{x_{C_2}}) - 0.25 (2 p_{z_{C_2}}) - 0.43 (2 p_{y_{C_2}}).$$

b) visualisation des orbitales  $b_1$ ,  $b_2$  et  $b_3$  (fig. 26).

## BENZENE.

### 1. GÉOMÉTRIE MOLÉCULAIRE (fig. 27) :

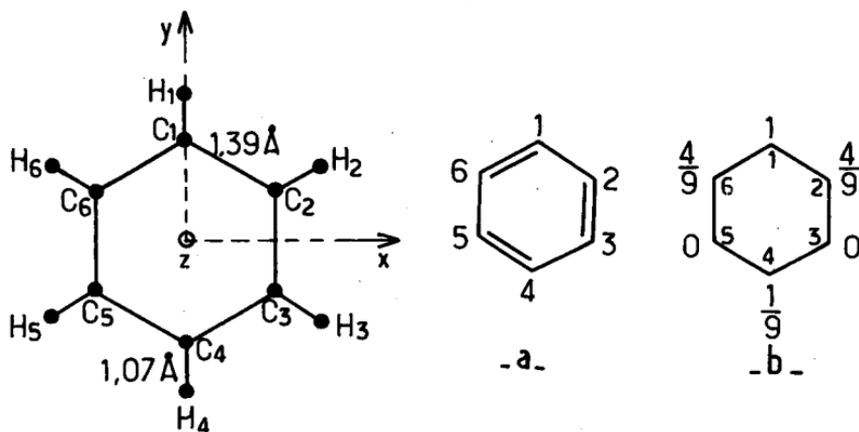


Fig. 27. — à gauche : géométrie moléculaire du benzène,

à droite :

a) structure de Kékulé du benzène,

b) structure de type ionique du benzène.

### 2. O.M. DÉLOCALISÉES :

18 orbitales  $\sigma$  construites sur les O.A. 1  $s_H$  ; 1  $s_C$  ; 2  $s_C$  ; 2  $p_x$  et 2  $p_y$ .

$$\left. \begin{aligned}
 a &= \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{i=1}^6 2 p_{z_i} C_i \\
 l_x &= \frac{1}{\sqrt{3}} (2 p_{zC_1} - 2 p_{zC_4}) + \dots \\
 &\quad \dots \frac{1}{\sqrt{12}} (2 p_{zC_2} - 2 p_{zC_3} - 2 p_{zC_5} + 2 p_{zC_6}) \\
 l_y &= \frac{1}{2} (2 p_{zC_2} + 2 p_{zC_3} - 2 p_{zC_5} - 2 p_{zC_6}).
 \end{aligned} \right\} \text{3 orbitales } \pi$$

### 3. O.M. LOCALISÉES.

#### 3.1. Version « $\sigma$ - $\pi$ ».

a) orbitale  $\sigma$  : les 18 orbitales délocalisées conduisent à 18 orbitales localisées dont 6 de cœur  $1s_2$  sur chaque carbone et 12 de liaison : 6 liaisons C-H et 6 liaisons C-C.

b) orbitale  $\pi$  : quelle que soit la transformation unitaire utilisée pour localiser, on parvient à une localisation *très imparfaite* illustrant les formes « limites » bien connues. Par exemple :

— En utilisant la matrice unitaire :

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{2}{\sqrt{6}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix}$$

on obtient :

$$\pi_{23} = \frac{1}{3\sqrt{2}} [(1 + \sqrt{3})(2 p_{zC_2} + 2 p_{zC_3}) + (2 p_{zC_1} + 2 p_{zC_4}) \dots \\
 \dots + (1 - \sqrt{3})(2 p_{zC_5} + 2 p_{zC_6})]$$

$$\pi_{45} = \frac{1}{3\sqrt{2}} [(1 + \sqrt{3})(2 p_{zC_4} + 2 p_{zC_5}) + (2 p_{zC_3} + 2 p_{zC_6}) \dots \\ \dots + (1 - \sqrt{3})(2 p_{zC_1} + 2 p_{zC_2})]$$

$$\pi_{61} = \frac{1}{3\sqrt{2}} [(1 + \sqrt{3})(2 p_{zC_1} + 2 p_{zC_6}) + (2 p_{zC_2} + 2 p_{zC_5}) \dots \\ \dots + (1 - \sqrt{3})(2 p_{zC_3} + 2 p_{zC_4})].$$

C'est-à-dire la forme de Kékulé (fig. 27 a).

— En utilisant la matrice unitaire :

$$T = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & \frac{2}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \end{bmatrix}$$

on obtient :

$$\pi_1 = \frac{1}{3\sqrt{2}} [3(2 p_{zC_1}) + 2(2 p_{zC_2}) - (2 p_{zC_4}) + 2(2 p_{zC_6})]$$

$$\pi_2 = \frac{1}{3\sqrt{2}} [3(2 p_{zC_3}) + 2(2 p_{zC_2}) - (2 p_{zC_6}) + 2(2 p_{zC_4})]$$

$$\pi_3 = \frac{1}{3\sqrt{2}} [3(2 p_{zC_5}) + 2(2 p_{zC_4}) - (2 p_{zC_2}) + 2(2 p_{zC_6})].$$

C'est-à-dire des formes « ioniques » du type de celle donnée par la fig. 27 b).

### 3.2. Version « banane ».

En combinant les orbitales  $\sigma$  localisées avec, par exemple, les orbitales  $\pi_{ij}$  localisées de Kékulé, on peut obtenir des orbitales bananes situées de part et d'autre du plan des noyaux.

Ces orbitales sont toujours *très mal localisées*, en raison de la grande délocalisation des O.M.  $\pi_{ij}$ .

Nous avons rappelé les résultats essentiels du calcul HF-LCAO des molécules de base étudiées en Première. Le jeu d'orbitales délocalisées — qui est, bien entendu, unique — conduit aux diagrammes d'énergie présentés dans les classes de préparation aux grandes écoles. Les énergies calculées sont en accord satisfaisant avec les résultats expérimentaux obtenus en spectroscopie photoélectronique (voir à ce sujet l'article du B.U.P. n° 553, p. 647, 1973).

Nous avons présenté deux jeux d'O.M. localisées. Il en existe une infinité et l'un n'est ni meilleur ni plus mauvais que l'autre. On voit immédiatement le danger d'une présentation unique  $\pi$ - $\sigma$ , jadis très utilisée dans le second cycle et à l'Université, et pouvant conduire à une vision totalement erronée de la réalité. En particulier, la non équivalence des liaisons formant la liaison multiple (« fragilité »  $\pi$  et « solidité »  $\sigma$ ), très souvent utilisée pour expliquer les additions sur les liaisons multiples, est aberrante. La liaison multiple forme un tout *indissociable*. Il n'est pas douteux qu'il faille, en classe de première, se contenter d'une présentation très générale et surtout éviter toute interprétation hâtive erronée, très souvent commode, mais génératrice de blocages difficiles à supprimer par la suite.

## VI. CONCLUSION

En 1985, la distinction classique entre liaison ionique, covalente et métallique doit être abandonnée. Née il y a cinquante ans, la mécanique quantique en donne une vue unitaire. Elle constitue le meilleur cadre actuel à l'enseignement de la liaison chimique. Le choix de ce cadre s'impose bien évidemment. Mais il suppose impérativement :

- que, dès la classe de seconde, les élèves soient initiés au concept probabiliste de densité électronique ;
- qu'en aucune manière, le cadre strict de la mécanique quantique ne soit violé par l'utilisation de concepts parasites. Par exemple, l'imagerie de BOHR (bien évidemment géniale !) n'a pas à être utilisée. Dans le même ordre d'idées, la notion de trajectoire électronique doit être bannie lors de l'enseignement de la liaison chimique.

Comme toujours, il s'agit de choisir la meilleure théorie rendant compte — à une époque donnée — du sujet à enseigner et d'en respecter scrupuleusement le cadre, quel que soit le niveau — préalablement fixé — de notre enseignement.

---

## APPENDICE 1

## LES GRANDES DATES DE L'HISTOIRE DE LA LIAISON CHIMIQUE

- 19<sup>e</sup> siècle
- 1812 : BERZÉLIUS. — *Théorie dualistique.*  
1834 : DUMAS. — *Théorie de la substitution.*  
1852 : FRANKLAND. — *Les premières représentations des liaisons covalentes.*  
1856 : KÉKULÉ. — « *Sur la constitution des substances aromatiques* ».  
1892 : WERNER. — *Théorie des complexes.*
- 20<sup>e</sup> siècle
- 1916 : KOSSEL. — *Liaison ionique.*  
1917 : LEWIS-LANGMUIR. — *Liaison covalente.*  
1925 : SCHRÖDINGER. — *L'équation de.*  
1927 : HEITER et LONDON. — *Méthodes des liaisons de valence.*  
1929 : SLATER. — *Le déterminant de.*  
1930 : HARTREE et FOCK. — *Méthode du champ auto-cohérent.*  
1949 : LENNARD JONES. — *Concept d'orbitales équivalentes.*  
1951 : Roothaan. — *Adaptation de la méthode d'H.F. aux calculs sur ordinateurs.*  
1951 : BERLIN. — « *Les régions « liantes » et « antiliantes ».* »  
1964 : BADER, HENNEKER, CADE. — *Les cartes de densité électronique pour les systèmes diatomiques homo et hétéronucléaires.*

## APPENDICE 2

LE THEOREME D'HELLMANN-FEYNMAN  
ET LE THEOREME ELECTROSTATIQUE

## A. LE THEOREME D'HELLMANN-FEYNMAN.

Considérons un système dont l'hamiltonien  $\hat{H}$  ne dépend pas du temps.  $\hat{H}$  contient un certain nombre de paramètres.

Ex. : l'hamiltonien moléculaire dépend paramétriquement des coordonnées nucléaires. Considérons, par exemple, l'hamiltonien associé à l'oscillateur harmonique :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2$$

$k$ ,  $m$  sont des paramètres. Même  $\hbar$  peut être considéré comme tel. Les énergies associées aux états stationnaires de cet oscillateur dépendent elles aussi de ces paramètres :

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \left(\frac{k}{m}\right)^{1/2}.$$

Le problème que l'on se pose est de savoir comment  $E_v$  varie avec ces paramètres. Soit  $\lambda$  un des paramètres. Le problème consiste donc à exprimer :

$$\frac{\partial E_v}{\partial \lambda}.$$

Considérons l'équation aux valeurs propres :

$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n.$$

Comme  $\Psi_n$  est normalisée, on a :

$$E_n = \int_D \Psi_n^* \hat{H}\Psi_n d\tau$$

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \int_D \Psi_n^* \hat{H}\Psi_n d\tau$$

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \int_D \frac{\partial \Psi_n^*}{\partial \lambda} \hat{H}\Psi_n d\tau + \int_D \Psi_n^* \frac{\partial}{\partial \lambda} (\hat{H}\Psi_n) d\tau.$$

Or :

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} (\hat{H} \Psi_n) = \frac{\partial}{\partial \lambda} (\hat{T} \Psi_n) + \frac{\partial}{\partial \lambda} (\hat{V} \Psi_n)$$

$\hat{V}$  est seulement un opérateur multiplicatif, par suite :

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} (\hat{V} \Psi_n) = \frac{\partial \hat{V}}{\partial \lambda} \Psi_n + \hat{V} \frac{\partial \Psi_n}{\partial \lambda}.$$

Le paramètre  $\lambda$  apparaissant dans  $\hat{T}$  est un facteur multiplicatif d'une ou plusieurs dérivées secondes par rapport aux coordonnées. Par exemple, si  $\lambda$  est la masse d'une particule, on a pour un système monoparticulaire :

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2\lambda} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

et :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \lambda} (\hat{T} \Psi_n) &= -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial \lambda} \left[ \frac{1}{\lambda} \left( \frac{\partial^2 \Psi_n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi_n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi_n}{\partial z^2} \right) \right] \\ &= \frac{\hbar^2}{2\lambda^2} \left( \frac{\partial^2 \Psi_n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi_n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi_n}{\partial z^2} \right) \dots \\ &\dots - \frac{\hbar^2}{2\lambda} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \left( \frac{\partial \Psi_n}{\partial \lambda} \right) \end{aligned} \quad (\text{A } 1)$$

Or, comme le résultat de cette dérivation est indépendant de l'ordre des dérivées partielles, A 1) s'écrit de façon générale :

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} (\hat{T} \Psi_n) = \left( \frac{\partial \hat{T}}{\partial \lambda} \right) \Psi_n + \hat{T} \left( \frac{\partial \Psi_n}{\partial \lambda} \right)$$

et par suite :

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} (\hat{H} \Psi_n) = \left( \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right) \Psi_n + \hat{H} \left( \frac{\partial \Psi_n}{\partial \lambda} \right). \quad (\text{A } 2)$$

Il vient :

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} &= \int_D \frac{\partial \Psi_n^*}{\partial \lambda} \hat{H} \Psi_n d\tau + \int_D \Psi_n^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \Psi_n d\tau + \int_D \Psi_n^* \hat{H} \frac{\partial \Psi_n}{\partial \lambda} d\tau \\ &\quad \swarrow \\ E_n &\int_D \frac{\partial \Psi_n^*}{\partial \lambda} \Psi_n d\tau \end{aligned}$$

Comme  $\hat{H}$  est hermitique, la dernière intégrale s'écrit :

$$\int_D \Psi_n^* \hat{H} \frac{\partial \Psi_n}{\partial \lambda} d\tau = \int_D \frac{\partial \Psi_n}{\partial \lambda} (\hat{H} \Psi_n)^* d\tau = E \int_D \Psi_n^* \frac{\partial \Psi_n}{\partial \lambda} d\tau.$$

Par suite :

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \int_D \Psi_n^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \Psi_n d\tau + E_n \underbrace{\left[ \int_D \frac{\partial \Psi_n^*}{\partial \lambda} \Psi_n d\tau + \int_D \Psi_n^* \frac{\partial \Psi_n}{\partial \lambda} d\tau \right]}_{0 \text{ car } \int \Psi_n^* \Psi_n d\tau = 1}$$

donc :

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \int_D \Psi_n^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \Psi_n d\tau. \quad (\text{A3})$$

Cette dernière expression (A3) constitue le théorème d'HELLMANN-FEYNMAN. Il peut être formulé de la façon suivante : si  $\Psi_n$  est fonction propre de  $\hat{H}$  pour la valeur propre  $E_n$ , la dérivée de  $E_n$  (c'est-à-dire la dérivée de la moyenne quantique de  $\hat{H}$ ) par rapport à un paramètre  $\lambda$ , dont  $\hat{H}$  dépend, est égale à la moyenne quantique de la dérivée de  $\hat{H}$  par rapport à  $\lambda$ .

## B. LE THEOREME ELECTROSTATIQUE.

Dans le cadre de l'approximation de BORN-OPPENHEIMER (B.O.), on a :

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = (\hat{T}_{el} + \hat{V}) \Psi_{el} = U \Psi_{el}$$

avec :

$$\hat{V} = \hat{V}_{el} + \hat{V}_{NN}, \quad \hat{V}_{el} = \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN}.$$

Les opérateurs  $\hat{T}_{el}$ ,  $\hat{V}_{el}$  et  $\hat{V}_{NN}$  sont développés dans les expressions (A4), (A5) et (A6).

$$\hat{T}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \left( \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \quad (\text{A4})$$

$$\hat{V}_{el} = - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{k Z_{\alpha} e^2}{|(x_i - x_{\alpha})^2 + (y_i - y_{\alpha})^2 + (z_i - z_{\alpha})^2|^{1/2}} + \sum_{j > i} \sum_{\beta} \frac{k e^2}{|(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2|^{1/2}} \quad (\text{A } 5)$$

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{\alpha > \beta} \sum_{\beta} \frac{k Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|(x_{\alpha} - x_{\beta})^2 + (y_{\alpha} - y_{\beta})^2 + (z_{\alpha} - z_{\beta})^2|^{1/2}} \quad (\text{A } 6)$$

$\alpha$  et  $\beta$  désignent les noyaux et  $i$  et  $j$  les électrons.

$$k = \frac{1}{4 \pi \epsilon_0}.$$

Comme  $\hat{T}_{el}$  est indépendant des coordonnées nucléaires, le théorème d'HELLMANN-FEYNMAN devient :

$$\frac{\partial U}{\partial x_{\delta}} = \int \Psi_{el}^* \frac{\partial \hat{V}}{\partial x_{\delta}} \Psi_{el} d\tau \quad (\text{A } 7)$$

$x_{\delta}$  étant une coordonnée d'un noyau quelconque  $\delta$ .

$$\frac{\partial \hat{V}}{\partial x_{\delta}} = \frac{\partial \hat{V}_{el}}{\partial x_{\delta}} + \frac{\partial \hat{V}_{NN}}{\partial x_{\delta}}.$$

D'après (A 5), on a :

$$\frac{\partial \hat{V}_{el}}{\partial x_{\delta}} = - \sum_i \frac{k Z_{\delta} (x_i - x_{\delta}) e^2}{r_{i\delta}^3}$$

et d'après (A 6), on a également :

$$\frac{\partial \hat{V}_{NN}}{\partial x_{\delta}} = \sum_{\alpha \neq \delta} k Z_{\alpha} Z_{\delta} e^2 \frac{(x_{\alpha} - x_{\delta})}{R_{\alpha\delta}^3} \quad (\text{A } 8)$$

(A 8) ne contenant pas de coordonnées électroniques, (A 7) devient :

$$\frac{\partial U}{\partial x_{\delta}} = - \sum_{i=1}^n k Z_{\delta} e^2 \int |\Psi_{el}|^2 \frac{x_i - x_{\delta}}{r_{i\delta}^3} d\tau_{el} + \sum_{\alpha \neq \delta} Z_{\alpha} Z_{\delta} e^2 k \frac{x_{\alpha} - x_{\delta}}{r_{\alpha\delta}^3} \quad (\text{A } 9)$$

L'intégrale dans (A 9) s'écrit :

$$\int |\Psi_{el}|^2 \frac{x_i - x_\delta}{r_{i\delta}^3} d\tau_{el} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} [\Sigma \int' |\Psi_{el}|^2 dv'_{el}] \frac{x_i - x_\delta}{r_{i\delta}^3} dx_i dy_i dz_i$$

où  $\int' dv'_{el}$  est une intégration sur toutes les coordonnées électroniques sauf les coordonnées d'espace de  $i$ . La quantité entre crochets est, par définition, égale à la densité volumique de probabilité électronique de  $i$  :

$$\frac{1}{n} \rho(x_i y_i z_i).$$

Par suite, en tenant compte du fait que l'on obtient  $n$  fois la même quantité (pour chaque électron) :

$$\frac{\partial U}{\partial x_\delta} = -k Z_\delta e^2 \iiint \rho(x, y, z) \frac{x - x_\delta}{r_\delta^3} dx dy dz + \sum_{\alpha \neq \delta} k Z_\alpha Z_\delta e^2 \left( \frac{x_\alpha - x_\delta}{R_{\alpha\delta}^3} \right) \quad (\text{A } 10)$$

La quantité  $-\frac{\partial U}{\partial x_\delta}$  peut être considérée comme la composante de la force effective qui agit sur le noyau  $\delta$  et qui est due aux autres noyaux et aux électrons. Deux équations analogues

à (A 10) concernent  $\frac{\partial U}{\partial y_\delta}$  et  $\frac{\partial U}{\partial z_\delta}$ .

Si  $\vec{F}_\delta$  est cette force agissant sur le noyau  $\delta$ , on a :

$$\vec{F}_\delta = -\vec{i} \frac{\partial U}{\partial x_\delta} - \vec{j} \frac{\partial U}{\partial y_\delta} - \vec{k} \frac{\partial U}{\partial z_\delta}$$

soit :

$$\vec{F}_\delta = -k Z_\delta e^2 \iiint \rho(x, y, z) \frac{\vec{r}_\delta}{r_\delta^3} dx dy dz + e^2 k \sum_{\alpha \neq \delta} Z_\alpha Z_\delta \frac{\vec{R}_{\alpha\delta}}{R_{\alpha\delta}^3} \quad (\text{A } 11)$$

avec :  $\vec{r}_\delta = \vec{i}(x_\delta - x) + \vec{j}(y_\delta - y) + \vec{k}(z_\delta - z)$

(A 12)

et :  $\vec{R}_{\alpha\delta} = \vec{i}(x_\delta - x_\alpha) + \vec{j}(y_\delta - y_\alpha) + \vec{k}(z_\delta - z_\alpha).$

La signification de (A 11) est simple. Supposons que les électrons soient répartis selon une distribution de densité  $-e\rho(x, y, z)$ , la force agissant sur le noyau  $\delta$  exercée par un élément infinitésimal de charge électronique  $-e\rho dx dy dz$  est :

$$-k Z_{\delta} e^2 \frac{\vec{r}_{\delta}}{r_{\delta}^3} \rho dx dy dz.$$

Par suite, l'intégrale sur tout l'espace donne la force totale exercée par cette distribution  $-e\rho(x, y, z)$  :

$$-k Z_{\delta} e^2 \iiint \frac{\vec{r}_{\delta}}{r_{\delta}^3} dx dy dz.$$

La force agissant sur le noyau  $\delta$  due aux répulsions électrostatiques des autres noyaux est :

$$\sum_{\alpha \neq \delta} k Z_{\alpha} Z_{\delta} e^2 \frac{\vec{R}_{\alpha\delta}}{R_{\alpha\delta}^3}.$$

L'équation (A 11) tient compte de la somme de ces deux effets. On voit donc que la force effective agissant sur un noyau dans une molécule peut être déterminée par de l'électrostatique très simple sous la forme d'une somme de forces coulombiennes exercées par les autres noyaux et par un nuage électronique de densité de charge  $-e\rho(x, y, z)$ ,  $\rho(x, y, z)$  étant obtenu par résolution de l'équation de SCHRÖDINGER. La formule (A 11) s'appelle le théorème électrostatique. Ce théorème provient de l'approximation B.O. car le mouvement rapide des électrons permet à  $\rho(x, y, z)$  de s'ajuster immédiatement aux changements de configuration nucléaire. Les électrons se manifestent plutôt comme un nuage chargé plutôt que comme des particules discrètes.

Le caractère électrostatique des forces agissant sur les noyaux montre qu'il n'existe aucune force quantique mystérieuse qui assure la stabilité des molécules.

### BIBLIOGRAPHIE

---

L'histoire de la liaison chimique peut, par exemple, se rechercher dans les ouvrages :

- W.-G. PALMER. — « *A history of the concept of valency* », Cambridge University Press, 1965.
- G. LOCKEMANN. — « *Histoire de la chimie* », Dunod, 1962.
- D. Mc KIE. — « *La chimie au 18<sup>e</sup> siècle avant Lavoisier* », Les Conférences du Palais de la Découverte, n° 54, Série D.
- S. HUTIN. — « *L'alchimie* », Que sais-je ? n° 506.
- A. MASSAIN. — « *Chimie et chimistes* », Magnard.

Les références suivantes se rapportent à des articles pouvant servir de base aux éléments développés dans ce texte.

- KOSSEL. — Ann. Physik 49, 229 (1916).
- LEWIS-LANGMUIR. — The atom and the molecule, J.A.C.S., 38, 762 (1916).
- LANGMUIR. — J.A.C.S. 41, 868, 1543 (1919).
- SCHRÖDINGER. — Ann. Physik 79, 361, 478 80, 437 81 (1926).
- HEITLER et LONDON. — Z. Physik 44, 455 (1927).
- SLATER. — Quantum theory of atom structure; Quantum theory of molecules and solids; Mc Graw Hill, Phys. Rev. 36, 57 (1930).
- HARTREE FOCK. — Z. Phys. 61, 126 (1930).
- LENNARD JONES. — Proc. Roy. Soc. A 198, 1 (1949).
- ROOTHAAN. — Rev. Mod. Phys. 23, 161 (1951).
- BERLIN. — J. Chem. Phys. 19, 208 (1951).
- BADER, HENNEKER et CADE. — J. Chem. Phys. 46, 3341 (1967).
-