



Frédéric Elie on
ResearchGate

Polarité de l'eau et structures quantiques des molécules

Frédéric Elie

16 avril 2004

CopyrightFrance.com

La reproduction des articles, images ou graphiques de ce site, pour usage collectif, y compris dans le cadre des études scolaires et supérieures, est INTERDITE. Seuls sont autorisés les extraits, pour exemple ou illustration, à la seule condition de mentionner clairement l'auteur et la référence de l'article.

*« Si vous ne dites rien à votre brouillon, votre brouillon ne vous dira rien ! »
Jacques Breuneval, mathématicien, professeur à l'université Aix-Marseille I, 1980*

Abstract : Une baguette électrisée dévie un filet d'eau qui coule du robinet. Derrière cette expérience anodine se cache une propriété étonnante de l'eau: la molécule d'eau, même électriquement neutre, réagit à un champ électrique parce qu'elle présente une polarité. Autrement dit, l'eau est polaire. La polarité des molécules est une des conséquences des liaisons chimiques covalentes que l'on peut modéliser grâce aux méthodes de la chimie quantique. Sans aller trop loin dans ce domaine difficile, je saisis l'occasion pour dire deux mots sur l'application de la théorie quantique aux liaisons moléculaires.

SOMMAIRE

- 1 - Présentation de l'expérience
- 2 - Que s'est-il passé ?
- 3 - Une première approche du caractère polaire de la molécule d'eau
- 4 - Les orbitales électroniques pour l'atome d'hydrogène
 - 4-1 - Introduction
 - 4-2 - Etats quantiques d'un électron de l'atome hydrogénoïde
- 5 - Orbitales pour les atomes à plusieurs électrons
 - 5-1 - Principe de Pauli et déterminant de Slater
 - 5-2 - Orbitales de Slater
- 6 - Introduction aux orbitales moléculaires et lien avec la polarité des molécules
 - 6-1 - Orbitales moléculaires et liaison covalente
 - 6-2 - Méthode LCAO et équation séculaire
 - 6-3 - Distribution de la charge électronique moléculaire et molécules polaires
 - 6-4 - Orbitales moléculaires hybrides
- Annexe 1 : Polarisabilité d'une particule sphérique
- Annexe 2 : Equation séculaire des orbitales moléculaires pour deux atomes
- Bibliographie

1 - Présentation de l'expérience

Prenez une tige en matière plastique, par exemple une aiguille à tricoter. Frottez-la avec un tissu de laine (par exemple une chaussette...?!) quelques secondes (15 environ) et présentez-la tout près d'un filet d'eau coulant du robinet. Vous observez que le filet dévie, plus précisément il semble se "casser" au niveau de la tige, comme repoussé par elle, ainsi qu'on peut le voir sur la

photo ci-jointe.



2 - Que s'est-il passé ?

L'eau est constituée de molécules H_2O dont la charge globale est nulle, puisqu'il y a autant de charges positives portées par les noyaux des atomes d'oxygène et d'hydrogène que de charges négatives portées par les électrons qui "gravitent" autour d'eux. Dans le cas contraire l'eau serait un électrolyte, conductrice de l'électricité même sous faible tension électrique. Certes, on pourra objecter que, en vertu de la théorie de Lowry et Bronsted sur les acides et les bases l'eau peut être considérée comme une solution où les ions hydronium OH^- et hydroxyde H_3O^+ sont en équilibre et qu'ils pourraient donc être sensibles aux champs électriques imposés de l'extérieur (comme celui de la baguette).

A cela on peut répondre deux choses: d'abord l'agitation moléculaire fait que la distribution spatiale de ces ions est isotrope donc que dans un volume arbitrairement petit du liquide (quoique restant suffisamment grand pour contenir un grand nombre de molécules d'eau) il y a autant d'ions hydroxyde que d'ions hydronium, donc qu'il est électriquement neutre. Ensuite, cette décomposition en ions ne fait que traduire le caractère amphotère de l'eau: l'eau est à la fois un acide et une base faibles. En réalité ces ions n'entrent en ligne de compte qu'en présence de composés ioniques (issus de sels par exemple) mis en solution dans l'eau, et déterminent le pH de la solution ainsi obtenue. En leur absence l'eau liquide a une structure moléculaire (ce terme sera développé plus loin, et on verra qu'il est loin d'être aussi gentil qu'il paraît...).

On pourra aussi objecter (encore!) que l'eau du robinet n'est pas complètement pure, que ce n'est pas de l'eau douce ou déminéralisée: par conséquent on y trouve des traces de composés ioniques comme les ions calcium ou magnésium entre autres. C'est exact, mais la mesure de la dureté de l'eau (voir ce terme dans [article chimie du calcium](#)) donne une valeur d'environ 10°f (degrés hydrotimétriques) c'est-à-dire 100 parties par million de carbonate de calcium responsable de ces sels dissous, ce qui reste négligeable d'un point de vue électrique.

Ce n'est donc pas le caractère ionique de l'eau du robinet qui intervient dans la déviation du filet d'eau sous l'action du champ électrique (plus exactement électrostatique) créé par la baguette.

Reste alors à invoquer un autre type d'interaction électrique: l'action d'un champ électrique sur des dipôles électriques liés à la structure moléculaire de l'eau. On sait en effet qu'un couple de charges opposées $+q$ et $-q$, supposées ponctuelles et espacées d'une distance représentée par le vecteur $\mathbf{d}$, possède un moment dipolaire défini par:

$$\mathbf{P} = q \mathbf{d}$$

le moment dipolaire est une grandeur vectorielle, d'unité C.m (Coulomb-mètre). La molécule d'eau a un moment dipolaire relativement élevé, par rapport à d'autres molécules, de valeur $6,17 \cdot 10^{-30}$ C.m. Bien qu'électriquement neutre, le dipôle interagit avec un champ électrique extérieur $\mathbf{E}$ en faisant apparaître localement une énergie potentielle électrique :

$$U = - \mathbf{P} \cdot \mathbf{E}$$

d'où dérive une force (attractive ou répulsive) qui s'exerce sur le dipôle:

$$\mathbf{F} = (\mathbf{P} \cdot \text{grad}) \mathbf{E}$$

A noter que le dipôle crée à son tour un champ électrique qui est, aux grandes distances r :

$\mathbf{E}' = 1/4\pi \epsilon_0 \cdot \mathbf{P} / r^3$; mais il n'entre pas en ligne de compte ici dans le problème de la déviation du filet, par contre il a un rôle fondamental dans les liaisons entre molécules par pont hydrogène, ou autres types (Van der Waals, Keesom, Debye...), mais ceci est une autre histoire.

La force exercée sur le dipôle de la molécule d'eau due au champ extérieur créé par la baguette électrisée a pour effet de la déplacer et c'est ce qui explique la déviation. En admettant que ce champ extérieur suive la loi de Coulomb, si la baguette est située à une distance R du filet d'eau, et si Q désigne la charge (négative ou positive) développée sur elle par frottement, on a :

$$E = 1/4\pi \epsilon_0 \cdot Q/R^2$$

et la force exercée sur une molécule d'eau est :

$$F = P \cdot \partial E / \partial R = - 2P/4\pi \epsilon_0 \cdot Q/R^3$$

elle décroît très rapidement avec la distance R , c'est pourquoi il faut placer la baguette tout près du filet d'eau. La force totale exercée sur un volume fini d'eau est obtenue en multipliant l'expression précédente par le nombre de molécules d'eau contenues dans ce volume. Si on voulait être plus précis, il faudrait ajouter à cette force les forces capillaires qui auront pour effet de limiter cette déformation au niveau de la zone perturbée par le champ électrique.

3 - Une première approche du caractère polaire de la molécule d'eau

La molécule d'eau a la forme d'un V, constituée d'un atome d'oxygène O situé à la pointe du V, et de deux atomes d'hydrogène H situés chacun à une extrémité du V. Les liaisons chimiques O-H sont du type covalent: dans ce type de liaison chaque atome apporte un électron qui évoluera sur une orbitale commune à l'ensemble de la molécule, appelée "orbitale moléculaire". Noter au passage que la vision d'un électron appartenant à la fois à la couche électronique la plus externe des deux atomes, pour expliquer la liaison covalente, est une vision simplifiée, souvent commode mais inexacte.

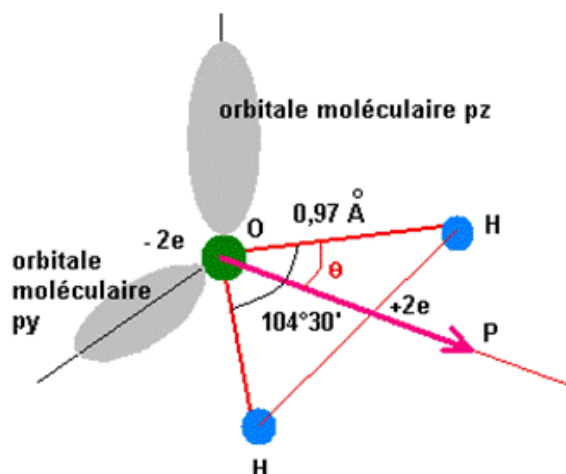
Les théories de la chimie quantique et l'expérience ont montré que pour la molécule d'eau le barycentre des charges positives $+q$ ne coïncide pas avec le barycentre des charges négatives $-q$; ces deux barycentres forment alors un dipôle électrique. On a vu que le moment dipolaire est exprimé en C.m, mais il peut aussi s'exprimer en Debye (D):

$$1 \text{ D} = 1/3 \cdot 10^{-29} \text{ C.m}$$

et pour la molécule d'eau on a: $P = 1,85 \text{ D}$. L'angle entre les liaisons O-H, de sommet O, est $104^\circ 30'$ et la longueur de ces liaisons est O-H = $0,97 \text{ angström}$ (presque 10^{-10} m). La valence de l'oxygène O est 2, ce qui signifie qu'il manque deux électrons pour rendre complète sa dernière couche électronique : cette situation fait que l'oxygène est beaucoup plus

électronégatif que l'hydrogène, autrement dit c'est ce dernier qui apportera les deux électrons à l'édifice moléculaire.

La chimie quantique montre en effet que les deux électrons mis en commun dans l'ensemble de la molécule proviennent des deux atomes d'hydrogène et aussi qu'ils occupent deux orbitales dont les axes principaux sont perpendiculaires entre eux en O. La charge négative est donc concentrée du côté de l'atome d'oxygène qui en est le barycentre $-q = -2e$, tandis que le barycentre des deux charges positives $+q = +2e$ est situé, pour raisons de symétrie, sur la bissectrice de H-O-H, au milieu de H-H (voir figure).



Je propose d'évaluer les conditions de stabilité de cette molécule vis-à-vis des énergies électriques mises en œuvre et trouvant leur origine dans les attractions coulombiennes et les forces dipolaires. Désignons par $D = 2L\sin\theta$ la distance entre les deux molécules d'hydrogène H, et par L la distance de la liaison OH. D'après ce qui a été dit plus haut, admettons qu'en O se trouve la charge $-2e$ et en H une charge $+e$. Les champs à considérer sont alors:

- Le champ électrique attractif de H ($+e$) sur O ($-2e$) qui obéit à la loi de Coulomb:

$$E(HO) = -e/4\pi \varepsilon_0 L^2$$

- Le champ électrique répulsif entre les atomes d'hydrogène H($+e$), obéissant également à la loi de Coulomb:

$$E(HH) = e/4\pi \varepsilon_0 .D^2$$

- Le champ électrique dû au dipôle induit en O par le champ électrique $E(HO)$. On sait en effet qu'une particule chargée, lorsqu'elle est soumise à un champ électrique externe $\mathbf{E'}$ devient le siège d'un moment dipolaire induit relié à ce champ par la **polarisabilité**:

$$\mathbf{P'} = [\alpha] \mathbf{E'}$$

où $[\alpha]$ est le tenseur de polarisabilité. Il se réduit à un scalaire si la particule présente une symétrie sphérique, dans ce cas le moment dipolaire induit est colinéaire au champ inducteur. Dans notre présent exemple le moment dipolaire induit sur O par le champ de H s'écrit:

$$P' = \alpha E(HO)$$

si l'on admet que l'atome d'oxygène où se concentre la charge $-2e$ est de symétrie sphérique et a un rayon R, on montre que la polarisabilité est ([voir annexe 1](#)):

$$\alpha = 4\pi \varepsilon_0 R^3$$

L'énergie électrique totale de la molécule d'eau, de ce point de vue macroscopique, est la somme des énergies associées à ces trois interactions. On a pour les champs $E(\text{OH})$, $E(\text{HH})$ et le dipôle induit P' par $E(\text{HO})$ respectivement les énergies suivantes:

$$W(\text{HO}) = -(2e)^2/4\pi \varepsilon_0 L = -e^2/\pi \varepsilon_0 L$$

$$W(\text{HH}) = e^2/4\pi \varepsilon_0 D = e^2/8\pi \varepsilon_0 L \sin\theta$$

$$W(P') = -1/2 \cdot \alpha E(\text{HO})^2 = -e^2 \cos^2\theta R^3/2\pi \varepsilon_0 L^4$$

l'énergie totale s'écrit en définitive:

$$W = (e^2/\pi \varepsilon_0 L) [-1 + 1/8 \sin\theta - 1/2 \cdot (R/L)^3 \cos^2\theta]$$

On serait tenté d'estimer que l'angle H-O-H = 2θ est tel que cette énergie soit minimale afin que la molécule soit stable, autrement dit tel que: $dW/d\theta = 0$ et $d^2W/d\theta^2 < 0$. Le calcul très simple montre que les deux seules solutions stables sont:

$$\theta_1 = \pm \pi/2 \text{ donc un angle au sommet H-O-H} = 180^\circ \text{ donc les atomes sont alignés}$$

$$\theta_2 = \arcsin(L/2R) \text{ qui existe si } L/2R < 1$$

Avec un angle connu de 52° et $L = 0,97$ angström on trouverait un rayon de l'atome d'oxygène muni de la charge $-2e$ et de l'ordre de $0,6$ angström. Or ce rayon est d'environ 1 angström, on voit donc que le modèle est une approximation grossière: cela est dû entre autres à une évaluation insuffisamment précise de la polarisabilité, la description de l'atome d'oxygène par une sphère chargée étant d'une naïveté extrême.

En outre, on ne doit pas, en toute rigueur, comme l'indiquent les calculs et les mesures de chimie quantique, considérer le nuage de charge autour de l'oxygène séparément de l'ensemble de l'orbitale moléculaire. Enfin, avec ces données expérimentales, le calcul du modèle simplifié aboutit à un moment dipolaire deux fois plus grand que celui mesuré, soit $3,7$ debye.

Essayons alors de comprendre ce qu'il faut entendre par orbitale d'une liaison moléculaire afin de mieux cerner la notion de densité de charge électronique dans une molécule. Ceci va nécessiter de présenter d'abord ce qui se passe pour un seul atome et d'introduire les niveaux électroniques associés à leurs nombres quantiques; puis de voir ce qui se passe pour plusieurs atomes liés de manière covalente.

Ces notions assez difficiles nécessitent beaucoup de développements pour être présentées de manière plus simple, aussi je n'entrerai pas trop dans les détails, renvoyant pour cela aux références, et notamment à l'excellent cours de chimie quantique de M. Nguyen-Dang.

4 - Les orbitales électroniques pour l'atome d'hydrogène

4-1 - Introduction

La détermination des états des électrons d'un atome nécessite les outils de la mécanique quantique, plus particulièrement, dans le cas qui nous intéresse ici, des méthodes de résolution des équations aux valeurs propres des opérateurs associés aux grandeurs physiques mesurables telles l'énergie (hamiltonien), le moment cinétique et le spin (lequel n'a pas de

correspondance en physique classique). Ces résolutions permettront d'introduire les nombres quantiques caractéristiques des différents états dans lesquels peuvent se trouver les électrons. Chacun de ces états existe avec une probabilité qui est spatialement distribuée autour ou au voisinage du noyau atomique. C'est cette distribution spatiale, interprétée comme une distribution de la charge électronique, qui s'appelle une orbitale électronique. A cause du caractère discontinu des nombres quantiques, les états ne peuvent pas être aussi proches que l'on veut: ils suivent une répartition discrète et le passage de l'un à l'autre s'effectue par bonds ou sauts discontinus, c'est-à-dire par transitions quantiques.

Le cas simple de l'atome d'hydrogène, ou de l'atome idéalisé dit "hydrogénoïde" permettra d'introduire le premier nombre quantique: le **nombre quantique principal** "n" caractérisant les orbitales type "s", les seules ayant une distribution de probabilité radiale, ainsi que, pour un même n, les états ou orbitales, marqués par le **nombre quantique azimutal** $l \leq n-1$ (associé aux orbitales p, d, f, g) et le **nombre quantique magnétique** m tel que $-l \leq m \leq +l$.

Les états m et l ont en général des niveaux d'énergie plus élevés donc moins stables que celui de la couche s, ce qui rend leur probabilité d'occurrence plus faible. D'autre part, l'électron, quel que soit l'état qu'il occupe, connaît obligatoirement un état de spin de nombre quantique s ne pouvant prendre que deux valeurs: +1/2 ou -1/2. Chaque état précédemment présenté peut donc recevoir deux électrons dans des états de spin obligatoirement opposés (principe de Pauli).

Une fois traité le cas des atomes hydrogénoïdes on considérera celui des atomes à plusieurs électrons "périphériques" et la notion d'orbitales de Slater sera introduite. Viendra alors le cas de la molécule, c'est-à-dire un ensemble d'atomes reliés par liaison covalente où les électrons mis en commun ne suivent plus d'orbitales liées à un atome mais suivent des orbitales attachées à l'ensemble des noyaux (orbitales moléculaires, par opposition aux orbitales atomiques des électrons): le modèle de Slater, la théorie de l'hybridation sera à peine esquissée.

Et au passage la polarité électrique des molécules, découlant de la densité de charge associée à ces orbitales moléculaires, s'en dégagera. On comprendra pourquoi le petit modèle présenté pour l'eau était une approche très naïve dont le seul mérite est de fournir un ordre de grandeur grossier.

4-2 - Etats quantiques d'un électron de l'atome hydrogénoïde

L'atome d'hydrogène est constitué d'un noyau formé d'un seul proton de charge électrique +e, et d'un seul électron de charge électrique -e. De manière schématique l'interaction entre ces deux particules se traduit par une force dérivant d'un potentiel central: le potentiel coulombien $V(r) = -e^2/4\pi\epsilon_0 r$, qui ne dépend que de la distance r entre les deux particules. Dans un atome hydrogénoïde, le noyau est constitué d'autant de protons que de neutrons et porte une charge positive Ze (Z nombre de protons ou de neutrons), et est "entouré" d'un cortège de plusieurs électrons: on suppose que le comportement de ces derniers peut être modélisé comme pour l'atome d'hydrogène, à savoir l'état de chaque électron ne dépend que du champ électrique du noyau et ne subit pas l'influence des autres électrons.

Bien sûr, c'est une approche idéalisée car en réalité les autres électrons, de par leurs charges, modifient ce champ et peuvent avoir un effet d'écran. Mais le modèle hydrogénoïde est le point de départ pour modéliser de proche en proche les effets du champ résultant du noyau atomique et des électrons, par une méthode de perturbations...

Soit donc un noyau de charge Ze et de masse M et un électron placé en son voisinage, de charge -e et de masse m, séparé de lui d'une distance r. Selon les **postulats de la mécanique quantique**, l'état de l'électron est représenté par une fonction d'onde ψ qui, dit de manière très grossière, est une superposition des états possibles de la particule; lors du processus de mesure, l'interaction entre l'électron et le système de mesure conduit à une projection des états possibles en un état réalisé, observable, qui est un des états propres (au sens mathématique)

de l'opérateur associé à la grandeur que l'on cherche à mesurer. Et les valeurs propres (toujours au sens mathématique) de ce même opérateur sont les valeurs observables prises par la grandeur mesurée.

Par exemple, la grandeur "énergie" correspond à l'opérateur hamiltonien, la grandeur "moment cinétique" avec ses composantes suivant x, y, z, correspond aux opérateurs module du moment cinétique et composantes du moment cinétique. Le principe de correspondance permet de passer d'une grandeur physique à son opérateur. Les correspondances suivantes de la quantité de mouvement (vecteur $\mathbf{P}$) et du vecteur position $\mathbf{r}$ suffisent dans beaucoup de cas à trouver les autres opérateurs des autres grandeurs dérivées :

$$\mathbf{P} \rightarrow \hat{\mathbf{P}} = j \hbar / m. \nabla = j \hbar / m. (\partial / \partial x, \partial / \partial y, \partial / \partial z)$$

$$\mathbf{r} \rightarrow \hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r} \text{ (multiplication par les composantes de } \mathbf{r} \text{)}$$

Par exemple, en effet, le moment cinétique défini par:

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \wedge \mathbf{P}$$

de composantes $L_x = yP_z - zP_y$, $L_y = zP_x - xP_z$, $L_z = xP_y - yP_x$,

et de module au carré $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$,

admet pour opérateurs: $L_x = yP_z - zP_y$, etc... et $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$. L'énergie définie comme la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle:

$$E = P^2/2m + V(r)$$

a pour opérateur hamiltonien: $H = P^2/2m + V(r) = - \hbar^2/2m. \nabla^2 + V(r)$ (où l'on a noté suivant l'usage consacré $\hbar = h/2\pi$, avec h constante de Planck).

A noter que, lorsque deux opérateurs commutent, c'est-à-dire quel que soit l'ordre avec lequel on les applique l'un après l'autre on obtient la même mesure, on dit que les deux grandeurs correspondantes sont compatibles : on peut les obtenir simultanément l'une et l'autre sans aucune limitation théorique sur leurs précisions. La commutation des opérateurs est une sorte de multiplication particulière sur l'espace abstrait des opérateurs qui lui confère une structure d'algèbre non commutative:

$$[A,B] = AB - BA$$

On montre très facilement que lorsque deux opérateurs commutent, donc lorsque deux grandeurs physiques sont mesurables simultanément, les valeurs propres de l'un (c'est-à-dire les grandeurs réelles mesurables) sont aussi valeurs propres de l'autre. A l'inverse, deux opérateurs qui ne commutent pas correspondent à des grandeurs incompatibles, c'est-à-dire dont la mesure simultanée avec une précision en théorie illimitée est impossible, non pas à cause des limites techniques du moment, mais parce que fondamentalement impossible. C'est le cas, entre autres, de la quantité de mouvement et de la position: leur incompatibilité conduit aux fameuses **inégalités de Heisenberg** :

$$\Delta P_x \Delta x \geq \hbar/2 \text{ (et relations analogues pour les autres composantes)}$$

Elle montre que l'on ne peut avoir une mesure sans erreur à la fois sur la position et la quantité de mouvement: la précision est bornée inférieurement par la constante de Planck... Curieusement les composantes de l'opérateur moment cinétique ne commutent pas entre elles (on ne peut donc pas déterminer avec une erreur nulle les trois composantes du vecteur moment cinétique à la fois), alors que chacune des composantes commute séparément avec le module du moment cinétique et aussi avec le hamiltonien, lequel commute aussi avec le module:

$$[L_x, L^2] = 0, \text{ etc...}$$

$$[L_x, H] = 0, \text{ etc...}$$

$$[L^2, H] = 0$$

Ces dernières relations vont nous intéresser ici, dans le cas de l'électron d'un atome hydrogénoïde, parce que la détermination de ses états par la résolution de l'équation aux valeurs propres de son hamiltonien, non seulement détermine les états de l'électron en fonction de sa position radiale r , mais va aussi permettre de prendre en compte, dans ces états, ceux qui correspondent à l'une des composantes de son moment cinétique et au module de ce moment cinétique.

C'est précisément dans cette situation que se trouve l'origine des nombres quantiques mentionnés plus haut: n, l, m à partir desquels peuvent être définies les orbitales atomiques $s, p, d, g, f...$ comme on va le voir. Si ces grandeurs ne commutaient pas avec le hamiltonien le monde de la chimie quantique s'en serait trouvé fort différent !

Après ces généralités revenons à notre hydrogénoïde.

Pour écrire l'équation aux valeurs propres du hamiltonien, c'est-à-dire l'équation de Schrödinger stationnaire, on se place dans le référentiel barycentrique du noyau et de l'électron, le barycentre étant défini par:

$$m\mathbf{r}_e + M\mathbf{r}_n = 0$$

les rayons vecteurs indicés par e et n étant ceux des positions de l'électron et du noyau par rapport à une origine quelconque. On définit alors le rayon vecteur entre le noyau et l'électron:

$\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_n$ et la masse équivalente: $m' = mM/(m + M)$.

On montre que l'équation de Schrödinger est alors séparable en une équation relative au mouvement propre du noyau et en celle relative au mouvement de l'électron par rapport au noyau. Or la masse du proton est très grande devant celle de l'électron: 1836 fois, a fortiori s'il y a Z protons, on peut négliger l'entraînement du noyau: l'équation de la fonction d'onde se restreindra alors à celle de l'électron et avec son hamiltonien

$$H = -\hbar^2/2m' \nabla^2 - Ze^2/4\pi \epsilon_0 r$$

on obtient:

$$H\psi = E\psi \rightarrow [-\hbar^2/2m' \nabla^2 - Ze^2/4\pi \epsilon_0 r] \psi = E\psi \quad (1)$$

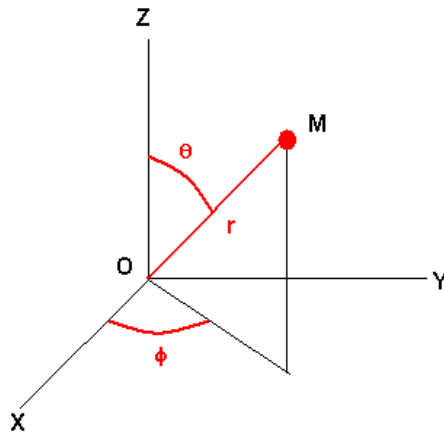
Dans l'expression (1), E est une valeur propre de l'énergie de l'électron et ψ est une fonction d'onde décrivant les états propres associés à l'énergie: elle rassemble tous les états possibles de l'électron dans lesquels l'énergie mesurable est l'une des valeurs propres E . Le formalisme de la mécanique quantique pose que le module de la fonction d'onde est une densité de probabilité de trouver l'état correspondant de l'électron dans cette énergie: $|\psi|^2$. Il s'ensuit que la fonction d'onde doit vérifier la **condition de normalisation**:

$$\int_D |\psi|^2 dV = 1 \quad (2)$$

D étant le domaine physique auquel a accès l'électron. La condition (2) confère à l'espace abstrait des fonctions d'onde de la mécanique quantique une structure d'espace de Hilbert. A cause d'elle, les solutions de (1) peuvent ne pas toutes convenir: pour être acceptables elles doivent être normées.

L'équation (1) n'est pas séparable en coordonnées cartésiennes (on ne peut pas écrire la

fonction d'onde comme un produit de fonctions dépendant chacune d'une seule coordonnée x, y, z), c'est pourquoi on la réécrit en coordonnées polaires (voir figure) où cette fois elle l'est.



L'équation (1) en coordonnées polaires devient:

$$[T_r + L^2/2m'r^2 + V(r)] \psi(r, \theta, \varphi) = E \psi(r, \theta, \varphi) \quad (3)$$

elle fait apparaître:

- l'opérateur énergie cinétique restreint à la partie radiale: $T_r = -\hbar^2/2m'r^2 \cdot \partial/\partial r (r^2 \partial/\partial r)$
- l'opérateur module du moment cinétique:

$$L^2 = -\hbar^2 [1/\sin\theta \cdot \partial/\partial\theta (\sin\theta \partial/\partial\theta) + 1/\sin^2\theta \cdot \partial^2/\partial\varphi^2]$$

La présence de ce dernier opérateur dans l'hamiltonien est intéressante puisque, comme je l'avais déjà signalé, le fait qu'il commute avec lui entraîne que ses valeurs propres sont aussi celles du hamiltonien. Or les fonctions propres de L^2 sont aussi fonctions propres de l'un des opérateurs composantes suivant x, y, z du moment cinétique puisque L^2 commute avec eux séparément. Et comme, en coordonnées polaires la composante suivant z prend la forme simple:

$$L_z = -j \hbar \partial/\partial\varphi$$

c'est elle qui sera retenue pour déterminer les valeurs propres et les fonctions propres communes.

On montre alors que ces fonctions propres communes à L^2 et L_z sont des harmoniques sphériques paramétrées par deux entiers l et m qui définissent respectivement les nombres quantiques azimutaux et "magnétiques". La solution générale de l'équation de Schrödinger en coordonnées polaires est donc séparable en une partie radiale et une partie harmonique sphérique. La partie radiale introduira quant à elle le nombre quantique principal n . Elle est donc de la forme :

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (4)$$

où $Y_l^m(\theta, \varphi)$ est une harmonique sphérique qui est, rappelons-le, par définition fonction propre des opérateurs L^2 et L_z en coordonnées polaires. La théorie montre aussi que les valeurs propres sont respectivement $l(l+1)\hbar^2$ et $m\hbar$ où l et m sont les entiers mentionnés ci-dessus, autrement dit le module et la composante suivant z du moment cinétique n'admettent comme valeurs mesurables que ces séries quantifiées. Les harmoniques sphériques vérifient donc simultanément:

$$L^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = l(l+1) \hbar^2 Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (5)$$

$$L_z Y_l^m(\theta, \varphi) = m \hbar Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (6)$$

où pour chaque valeur entière positive du nombre quantique azimutal existe une série de nombres quantiques magnétiques tels que :

$$-l \leq m \leq l$$

L'injection de la forme (4) dans l'équation (3) donne, compte tenu de (5), l'équation de la partie radiale $R(r)$ de la fonction d'onde :

$$[T_r + l(l+1) \hbar^2/2m'r^2 + V(r)] R(r) = ER(r) \quad (7)$$

ainsi, la solution radiale $R(r)$ est paramétrée par le nombre quantique azimutal. Par ailleurs la condition de normalisation (2) conduit à une quantification sur les valeurs propres de l'énergie E , les valeurs mesurables de l'énergie sont elles aussi discrètes selon la relation:

$$E(n) = -RZ^2/n^2 \quad (8)$$

où n est le nombre quantique principal, entier strictement positif, et R la **constante de Rydberg**:

$$R = 1/2 \cdot m' (e^2/4\pi \varepsilon_0 \hbar)^2$$

m' étant alors pratiquement la masse de l'électron. Cette constante représente l'état fondamental ($n=1$) de l'électron dans l'atome d'hydrogène ($Z=1$). On notera que la relation (8) a la forme d'une énergie électrostatique coulombienne quantifiée par $1/n^2$, à condition que le rayon d'action considéré soit le **rayon de Bohr**:

$$a_0 = 4\pi \varepsilon_0 \hbar^2/m'e^2 = 0,529 \text{ angström}$$

donc: $E(n) = -1/2n^2 \cdot Ze^2/4\pi \varepsilon_0 a_0$.

Le rayon de Bohr est la distance où l'état fondamental de l'électron présente la densité de probabilité la plus élevée.

Remarquer que les valeurs propres de l'énergie sont toutes négatives, par conséquent les énergies les plus basses, donc correspondants aux états les plus stables, correspondent à des petits n . Pour chaque n fixé le nombre quantique azimutal n'est pas quelconque, on peut montrer qu'il doit vérifier:

$$l \leq n - 1$$

Il en résulte que, compte tenu de cette dernière relation et de la condition sur le nombre quantique magnétique, à un nombre quantique principal correspondent n^2 états possibles. Mais il ne faut pas oublier l'état du spin de l'électron de fonction d'onde $\xi(s)$ qui admet deux valeurs propres possibles $\hbar/2$ avec $s = -1$ ou $+1$ nombre quantique de spin; les deux fonctions propres correspondantes sont notées: $\xi(+1) = \alpha$ et $\xi(-1) = \beta$.

Il y a donc $2n^2$ états possibles pour chaque n , et la fonction d'onde totale, paramétrée par les nombres quantiques principal, azimutal, magnétique et de spin, est le produit:

$$\psi_{nlms}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \xi(s) \quad (9)$$

Pour chaque triplet de nombres quantiques (n, l, m) on a une orbitale atomique de l'électron.

Chaque orbitale est repérée par la nomenclature:

n + lettre (s,p,d,f,g...) associée au nombre azimutal + indice m

comme indiqué dans le tableau suivant :

nombre quantique azimutal /	désignation (nom de la "sous-couche" électronique)
0	s
1	p
2	d
3	f
4	g

Exemple : l'orbitale ψ_{320} sera notée $3d_0$.

Les fonctions radiales $R_{nl}(r)$ et harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta, \varphi)$ sont données ci-après pour leurs premiers nombres quantiques :

n	l	m	$R_{nl}(r)$	$Y_l^m(\theta, \varphi)$	orbitale
1	0	0	$R_{10} = (Z/a_0)^{3/2} \cdot 2 \exp(-Zr/a_0)$	$Y_0^0 = 1/(4\pi)^{1/2}$	1s0
2	0	0	$R_{20} = (Z/a_0)^{3/2} \cdot 2 \cdot (2 - Zr/a_0) \exp(-Zr/2a_0)$	$Y_0^0 = 1/(4\pi)^{1/2}$	2s0
2	1	0	$R_{21} = (Z/a_0)^{3/2} \cdot 6 \cdot Zr/a_0 \exp(-Zr/2a_0)$	$Y_1^0 = (3/4\pi)^{1/2} \cos \theta$	2p0
2	1	1	$R_{21} = (Z/a_0)^{3/2} \cdot 6 \cdot Zr/a_0 \exp(-Zr/2a_0)$	$Y_1^1 = (3/8\pi)^{1/2} \sin \theta \exp j\varphi$	2p1
2	1	-1	$R_{21} = (Z/a_0)^{3/2} \cdot 6 \cdot Zr/a_0 \exp(-Zr/2a_0)$	$Y_1^{-1} = (3/8\pi)^{1/2} \sin \theta \exp -j\varphi$	2p-1
3	0	0	$R_{30} = (Z/a_0)^{3/2} \cdot 3(6 - 4Zr/a_0 + 4Z^2r^2/9a_0^2) \exp(-Zr/3a_0)$	$Y_0^0 = 1/(4\pi)^{1/2}$	3s0
3	1	0	$R_{31} = (Z/a_0)^{3/2} \cdot 6(8Zr/3a_0 + 4Z^2r^2/9a_0^2) \exp(-Zr/3a_0)$	$Y_1^0 = (3/4\pi)^{1/2} \cos \theta$	3p0
3	1	1	$R_{31} = (Z/a_0)^{3/2} \cdot 6(8Zr/3a_0 + 4Z^2r^2/9a_0^2) \exp(-Zr/3a_0)$	$Y_1^1 = (3/8\pi)^{1/2} \sin \theta \exp j\varphi$	3p1
3	1	-1	$R_{31} = (Z/a_0)^{3/2} \cdot 6(8Zr/3a_0 + 4Z^2r^2/9a_0^2) \exp(-Zr/3a_0)$	$Y_1^{-1} = (3/8\pi)^{1/2} \sin \theta \exp -j\varphi$	3p-1
3	2	0	$R_{32} = (Z/a_0)^{3/2} \cdot 30 \cdot 4Z^2r^2/9a_0^2 \exp(-Zr/3a_0)$	$Y_2^0 = (5/16\pi)^{1/2} (3\cos^2 \theta - 1)$	3d0
3	2	1	$R_{32} = (Z/a_0)^{3/2} \cdot 30 \cdot 4Z^2r^2/9a_0^2 \exp(-Zr/3a_0)$	$Y_2^1 = (15/8\pi)^{1/2} \sin \theta \cos \theta \exp j\varphi$	3d1
3	2	-1	$R_{32} = (Z/a_0)^{3/2} \cdot 30 \cdot 4Z^2r^2/9a_0^2 \exp(-Zr/3a_0)$	$Y_2^{-1} = (15/8\pi)^{1/2} \sin \theta \cos \theta \exp -j\varphi$	3d-1
3	2	2	$R_{32} = (Z/a_0)^{3/2} \cdot 30 \cdot 4Z^2r^2/9a_0^2 \exp(-Zr/3a_0)$	$Y_2^2 = (15/32\pi)^{1/2} \sin^2 \theta \exp 2j\varphi$	3d2
3	2	-2	$R_{32} = (Z/a_0)^{3/2} \cdot 30 \cdot 4Z^2r^2/9a_0^2 \exp(-Zr/3a_0)$	$Y_2^{-2} = (15/32\pi)^{1/2} \sin^2 \theta \exp -2j\varphi$	3d-2

On voit que pour $m \neq 0$ les harmoniques sphériques, et par conséquent les orbitales, sont des nombres complexes, et que quand m change de signe on a des complexes conjugués. D'où l'idée de retrouver des valeurs réelles de la fonction d'onde en appliquant les transformations suivantes sur les fonctions d'onde conjuguées:

$$\psi_{nlm} \rightarrow 1/\sqrt{2} \cdot (\psi_{nlm} + \psi_{nl-m}) = \psi'_{nlm}$$

$$\text{et } \psi_{nlm} \rightarrow 1/\sqrt{2}j \cdot (\psi_{nlm} - \psi_{nl-m}) = \psi''_{nlm}$$

Les nouvelles fonctions d'onde ψ'_{nlm} et ψ''_{nlm} ne sont plus fonction d'onde de L_z puisqu'elles ne contiennent plus l'angle φ , mais elles mettent en évidence une certaine symétrie spatiale des orbitales: en effet elles sont de la forme

$$\psi'_{nlm} = x f(r)/r$$

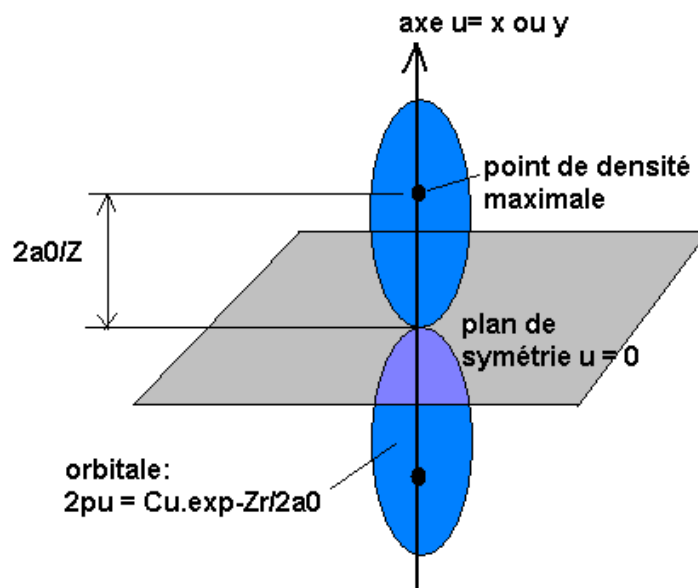
$$\psi''_{nlm} = y f(r)/r$$

autrement dit elles admettent un axe de révolution respectivement suivant x et y et un point nodal (où s'annule la densité de probabilité) respectivement pour $x = 0$ et $y = 0$ (voir figure): ces orbitales p sont dites à symétrie p_x , p_y , etc... pour cette raison. Par exemple, en notant les fonctions d'onde directement par leurs noms d'orbitale, on a:

$$(2p_x) = 1/\sqrt{2} \cdot (2p_{+1} + 2p_{-1}) = Cx \cdot \exp(-Zr/2a_0)$$

$$(2p_y) = 1/j\sqrt{2} \cdot (2p_{+1} - 2p_{-1}) = C'y \cdot \exp(-Zr/2a_0)$$

où C et C' sont des constantes. A noter que ces nouvelles orbitales ne sont plus fonctions propres du moment cinétique suivant z, l'angle φ n'y apparaissant plus.



5 - Orbitales pour les atomes à plusieurs électrons

5-1 - Principe de Pauli et déterminant de Slater

Lorsqu'il faut prendre en compte l'ensemble des électrons on doit représenter l'état de cet ensemble par une fonction d'onde unique $\psi(1, 2, \dots, i, \dots, N)$ où "i" est l'indice de numérotation des N électrons. Cette fonction d'onde doit être solution de l'équation aux valeurs propres du hamiltonien du système d'électrons H_N . L'énergie potentielle électrostatique qui figure est la somme des énergies potentielles de chaque électron considéré seul (cas hydrogénoïde) et des énergies potentielles des interactions mutuelles entre électrons:

$$H_N = -\hbar^2/2m^2 \sum_{1 \leq i \leq N} \nabla_i^2 - Ze^2/4\pi\epsilon_0 \sum_{1 \leq i \leq N} 1/r_i + e^2/4\pi\epsilon_0 \sum_{i,j (i \neq j)} 1/r_{ij} \quad (10)$$

où r_{ij} est la distance mutuelle d'un couple (i,j) d'électrons. La relation (10) montre que le hamiltonien total est la somme de hamiltoniens individuels H_i dont les valeurs propres sont appelées les énergies orbitales E_i :

$$H_i \psi_i(\mathbf{r}_i, s) = E_i \psi_i(\mathbf{r}_i, s)$$

$$H_N = \sum_{1 \leq i \leq N} H_i$$

avec l'équation de Schrödinger du système :

$$H_N \psi(1, 2, \dots, i, \dots, N) = E \psi(1, 2, \dots, i, \dots, N)$$

ATTENTION! à cause de la présence de l'énergie potentielle des interactions mutuelles entre électrons chaque hamiltonien élémentaire H_i n'est pas celui d'un électron considéré unique dans l'atome, donc le hamiltonien total H_N n'est pas la somme des hamiltoniens hydrogénoïdes définis par (1).

Les fonctions d'onde individuelles dépendent du spin de chaque électron, comme l'indique la relation (9) ci-dessus:

$$\psi_i(\mathbf{r}_i, s) = \eta_i(\mathbf{r}_i) \xi_i(s) \quad (11)$$

où les fonctions η sont produits des fonctions radiales et des fonctions harmoniques sphériques, comparables au cas hydrogénoïde. Les fonctions de spin ξ valent α ou β selon la valeur propre de spin s .

La question est de savoir comment relier la fonction d'onde totale aux fonctions d'onde individuelles? La réponse dépend du comportement de la fonction d'onde totale vis-à-vis de la permutation des électrons, autrement dit de ses propriétés de symétrie. Désignons par P_{ij} l'opérateur qui consiste à permuter dans la fonction d'onde totale l'électron i avec l'électron j , par définition:

$$P_{ij} \psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = \psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N)$$

on sait que :

- La densité de probabilité reste inchangée lors de cette permutation :

$$|P_{ij} \psi(1, \dots, i, \dots, j, \dots, N)|^2 = |\psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N)|^2 = |\psi(1, \dots, i, \dots, j, \dots, N)|^2$$

- Et le hamiltonien reste inchangé lorsqu'on permute les indices i et j des électrons

Ces deux constats ont des conséquences importantes: d'abord $|P_{ij}|^2 = 1$, et comme les fonctions d'onde sont hermitiques l'opérateur permutation admet deux valeurs possibles (ses valeurs propres) $P_{ij} = +1$ ou -1 . Ensuite l'opérateur permutation et le hamiltonien commutent, donc admettent des valeurs propres communes: autrement dit les fonctions propres du hamiltonien (les fonctions d'onde totales du système) sont par conséquent soit symétriques soit antisymétriques. Mais ces fonctions d'onde totales dépendent aussi du spin comme on vient de le voir. Or la théorie quantique permet de démontrer le principe de Pauli énoncé pour tous types de particules identiques considérées de manière collective:

- Si les particules sont telles que les fonctions propres de leurs spins sont des multiples entiers

de $\hbar$ alors leur fonction d'onde collective est symétrique: elles sont indiscernables, c'est-à-dire complètement interchangeables. On montre qu'elles suivent une **statistique non classique de Bose-Einstein**. Ces particules de spin entier s'appellent alors des bosons.

- Si les particules sont telles que les fonctions propres de leurs spins sont des multiples demi-entiers de $\hbar$ alors leur fonction d'onde collective est antisymétrique: elles sont discernables, c'est-à-dire le remplacement d'une particule par l'autre lui fait changer de signe. On montre qu'elles suivent une **statistique non classique de Fermi-Dirac**. Ces particules de spin demi-entier s'appellent alors les fermions.

Les électrons ont des spins demi-entiers ($\alpha = +1/2$, $\beta = -1/2$) comme on l'a déjà signalé: leur fonction d'onde totale est donc antisymétrique. Il s'ensuit qu'elle s'écrit comme un déterminant des fonctions d'ondes individuelles:

$$\psi(1,2,\dots,i,\dots,N) = 1/\sqrt{N!} \cdot \det |\psi_i(\mathbf{r}_k, s)| \text{ avec } 1 \leq i, k \leq N$$

où le coefficient $1/\sqrt{N!}$ permet la normation de la fonction d'onde. Pour que la fonction d'onde totale soit non nulle, il faut que les éléments du déterminant soient tous différents. Or d'après la relation (10) deux fonctions d'onde individuelles qui ont le même spin devront nécessairement avoir leurs composantes radiales et sphériques différentes:

$$\psi_i(\mathbf{r}_i, s) \neq \psi_j(\mathbf{r}_j, s) \text{ et } \xi_i(s) = \xi_j(s) \Rightarrow \eta_i(\mathbf{r}_i) \neq \eta_j(\mathbf{r}_j)$$

autrement dit, dans le déterminant un élément $\eta_i(\mathbf{r}_i)$ ne peut être utilisé que deux fois: une fois avec α , une fois avec β .

Cette conséquence constitue le **principe d'exclusion de Pauli** qui s'énonce ainsi : deux électrons (plus généralement deux fermions) ne peuvent jamais être décrits par la même fonction d'onde, et réciproquement, une orbitale ne peut jamais décrire deux électrons (ou fermions) différents. En somme, deux électrons ne peuvent jamais occuper le même état: s'ils ont même composante spatiale de la fonction d'onde ils ont des spins opposés. Il résulte de ce principe que la fonction d'onde totale prend la forme:

$$\psi(1,2,\dots,i,\dots,N) = 1/\sqrt{N!} \cdot \det |\eta_k(\mathbf{r}_i) \xi_k(s)| \text{ avec cette fois } 1 \leq i \leq N \text{ et } 1 \leq k \leq N/2$$

exemple pour $N = 4$ électrons :

$$\Psi(1,2,3,4) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \eta_1(1)\alpha(1) & \eta_1(1)\beta(1) & \eta_2(1)\alpha(1) & \eta_2(1)\beta(1) \\ \eta_1(2)\alpha(2) & \eta_1(2)\beta(2) & \eta_2(2)\alpha(2) & \eta_2(2)\beta(2) \\ \eta_1(3)\alpha(3) & \eta_1(3)\beta(3) & \eta_2(3)\alpha(3) & \eta_2(3)\beta(3) \\ \eta_1(4)\alpha(4) & \eta_1(4)\beta(4) & \eta_2(4)\alpha(4) & \eta_2(4)\beta(4) \end{vmatrix}$$

On l'appelle **déterminant de Slater**.

5-2 - Orbitales de Slater

La résolution analytique exacte de l'équation de Schrödinger de l'ensemble des électrons est quasi-impossible, des modèles plus ou moins simples sont nécessaires. Dans le modèle de Slater on admet que les orbitales radiales sont de même forme que celles du cas hydrogénoïde, mais avec un Z différent pour chaque orbitale:

$$Z_n = Z - \zeta_n$$

où Z_n est le nombre atomique apparent qui dépend du nombre quantique principal n de l'ensemble des électrons, Z le vrai nombre atomique et ζ_n le nombre de charges participant à l'effet d'écran de la part des autres électrons. Les orbitales seront alors traitées et nommées, pour leur partie radiale, comme pour l'atome hydrogénoïde: s, p, d, f, g pour le nombre quantique azimutal de l'ensemble $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ indicés par le nombre quantique magnétique de l'ensemble m .

Moments cinétique et de spin de l'ensemble des électrons:

A noter que ces nombres quantiques azimutal et magnétique concernent les modules et composante z du moment cinétique $\mathbf{L}^2$ et L_z de tous les électrons, $\mathbf{L}$ étant la somme de ceux individuels:

$$\mathbf{L} = \sum_{1 \leq i \leq N} \mathbf{L}_i$$

et que, à cause de la présence du terme d'interaction mutuelle entre électrons (terme d'écran) le hamiltonien total ne commute pas avec les composantes des moments cinétiques individuels, il commute seulement avec $\mathbf{L}^2$ et L_z de l'ensemble. Le spin total $\mathbf{S}$ est lui aussi somme vectorielle des spins individuels:

$$\mathbf{S} = \sum_{1 \leq i \leq N} \mathbf{S}_i$$

et lui non plus ne commute pas avec le hamiltonien, seuls $\mathbf{S}^2$ et S_z commutent avec lui. Les nombres quantiques caractérisant les états de l'orbitale atomique de tous les électrons sont notés: L pour $\mathbf{L}^2$, M pour L_z , S pour $\mathbf{S}^2$ et M_s pour S_z . Comme pour le cas hydrogénoïde les états correspondants aux différentes valeurs de L sont nommés par des lettres:

"S" pour $L = 0$

"P" pour $L = 1$

"D" pour $L = 2$

"F" pour $L = 3$, etc...

et on appelle **groupe spectral** les orbitales qui ont le même S et le même L : on le nomme par $^{2S+1}(S,P,D,F,\dots)$; par exemple le groupe 3S signifie $S = 1$ et $L = 0$. Les orbitales atomiques d'un même groupe spectral diffèrent alors par leurs nombres quantiques M et S_z .

Les états propres des opérateurs $\mathbf{L}^2$, L_z , $\mathbf{S}^2$ et S_z peuvent se calculer à partir de ceux des électrons individuels $\mathbf{L}_i^2$, L_{zi} , $\mathbf{S}_i^2$, S_{zi} . Autrement dit les nombres quantiques L , M , S et M_s se calculent à partir de ceux l_i , m_i , s_i .

La théorie, développée par Wigner, qui utilise la théorie des groupes, l'algèbre de Racah, les calculs d'orthogonalisation de Clebsch-Gordan, est assez compliquée. On a par exemple les règles d'addition pour deux électrons:

- règle du triangle: $L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$
- $M = m_1 + m_2$

- $-L \leq M \leq +L$

Orbitales radiales de Slater et orbitales de recouvrement:

De façon analogue au tableau qui présentait plus haut les composantes radiales $R_{nl}(r)$, celles pour l'atome à plusieurs électrons sont de la forme:

$$R'_{nl}(r) = (Z_n/a_0)^{3/2} (Z_n r/na_0)^{n-1} \exp(-Z_n r/na_0) \quad (12)$$

les nombres de charges apparentes sont données par la règle de Slater, par exemple on a:

$$n = 1 \text{ (orbitale 1s): } \zeta_1 = 0,30 \text{ d'où } Z_1 = Z - 0,30$$

$$n = 2 \text{ (orbitales 2s et 2p): s'il y a X électrons pour } n=2 \text{ alors } \zeta_2 = 1,70 + 0,35(X - 1) \text{ et } Z_2 = Z - 1,70 - 0,35(X - 1)$$

etc...

Exemple pour l'atome de carbone: $Z = 6$ avec la répartition électronique:

- $n = 1$: $1s^2$ c'est-à-dire $X = 2$ électrons dans l'orbitale $1s \rightarrow Z_1 = 6 - 0,30 = 5,70$
- $n = 2$: $2s^2$ et $2p^2$ soit $X = 4$ électrons répartis en 2 électrons p et 2 électrons s $\rightarrow Z_2 = 6 - 1,70 - 0,35(4 - 1) = 3,25$

Avec la forme approchée (12) les fonctions d'onde ne sont pas solutions exactes de l'équation de Schrödinger donc l'énergie totale moyenne n'est pas exactement:

$$\langle E \rangle = \int \psi^* H \psi dV$$

et on démontre qu'elle est très peu supérieure à celle obtenue par des méthodes plus précises comme celles du champ self-consistant (Hartree, Fock-Dirac): quelques pourcents environ! Par contre, ce qui est plus gênant c'est que ces fonctions d'onde approchées ne forment pas une base orthogonale de l'espace de Hilbert des états. Partant du principe que tous les états propres doivent en former une, il faut les orthogonaliser; on procède alors comme suit:

- On part de l'orbitale ($1s$), de composante radiale $R(1s)$ calculée par (12), et on orthogonalise avec elle l'orbitale ($2s$) de composante radiale $R(2s)$ calculée par (12), on obtient une nouvelle orbitale radiale ($2s$)' de composante radiale:

$$R_{(2s)'} = [R_{(2s)} - S_{(1s,2s)} \cdot R_{(1s)}] / (1 - S_{(1s,2s)}^2)^{1/2} \quad (13)$$

où S est l'intégrale de recouvrement des deux orbitales ($1s$) et ($2s$):

$$S_{(1s,2s)} = \int R_{(1s)}(r) R_{(2s)}(r) dV \quad (14)$$

elle traduit l'existence d'une orbitale commune aux deux orbitales originelles qui correspondaient au cas où les électrons étaient supposés seuls. Cette orbitale commune, ou plus exactement où se mélangent (se recouvrent) les deux premières, est appelée **orbitale de recouvrement**; elle est la conséquence du traitement des électrons dans leur ensemble par

des orbitales collectives.

- Ensuite on orthogonalise l'orbitale (3s) avec (1s) et (2s)', et ainsi de suite...

Interaction spin-orbite:

Du fait de l'existence d'un moment cinétique $\mathbf{L}_i$ d'un électron, le mouvement de ce dernier sur son "orbite" autour du noyau atomique crée un champ magnétique qui lui est proportionnel (c'est pourquoi le nombre quantique m de la composante z de ce moment est appelé "nombre quantique magnétique"). Le moment magnétique correspondant est:

$$\mu_i = \mu_B \mathbf{L}_i$$

où μ_B est le **magnéton de Bohr**.

$$\mu_B = eh/4\pi m'c = 5,788.10^{-11} \text{ MeV/T}$$

il représente la plus petite valeur possible du moment magnétique orbital dans l'atome.

De même le moment de spin $\mathbf{S}_i$ de l'électron est responsable d'un autre champ magnétique.

Son moment magnétique correspondant est :

$$\mu'_i = g\mu_B \mathbf{S}_i$$

dans laquelle le facteur g (appelé facteur de Landé) est égal à 2 comme le prévoit la mécanique quantique relativiste (**théorie de Dirac**). Les deux champs magnétiques interagissent alors par l'intermédiaire de leurs moments: c'est le "**couplage spin-orbite**". Ce couplage, d'amplitude faible par rapport aux interactions électriques, est décrit par une énergie potentielle proportionnelle au produit scalaire des vecteurs moments cinétique et de spin:

$$V_{LS} = f(r_i) \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i$$

où la fonction radiale $f(r_i)$ dérive du potentiel central pour l'électron n°i:

$$f(r_i) = 1/2m'^2c^2r_i \cdot dV(r_i)/dr_i$$

Ajoutée au hamiltonien des interactions électrostatiques donné par (1), l'énergie potentielle V_{LS} donne un nouvel hamiltonien H'_i qui tient compte du couplage spin-orbite:

$$H'_i = \mathbf{P}_i^2/2m' + V(r_i) + f(r_i) \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i$$

Or l'électron possède un moment angulaire total qui est la somme vectorielle du moment orbital et du spin, l'opérateur correspondant étant: $\mathbf{J}_i = \mathbf{L}_i + \mathbf{S}_i$. Le carré de son module est:

$$\mathbf{J}_i^2 = \mathbf{L}_i^2 + \mathbf{S}_i^2 + 2 \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i$$

Comme les valeurs propres sont $j_i(j_i + 1)$ pour $\mathbf{J}_i^2$, $s_i(s_i + 1)$ pour $\mathbf{S}_i^2$ et $l_i(l_i + 1)$ pour $\mathbf{L}_i^2$ (en unité $\hbar$), l'équation aux valeurs propres de l'énergie, compte tenu de l'identité précédente, devient:

$$[\mathbf{P}_i^2/2m' + V(r_i) + 1/2.f(r_i)(j_i(j_i + 1) - s_i(s_i + 1) - l_i(l_i + 1))] \psi_i = E_i \psi_i$$

De la même façon, pour plusieurs électrons le moment angulaire de l'ensemble $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$, qui

est la somme vectorielle des $\mathbf{J}_i$ de chaque électron, intervient par le carré de son module dans l'hamiltonien du système. Son nombre quantique notés j , ainsi que celui de sa composante z (M_J de J_z) vont donc caractériser les états électroniques, avec les autres nombres quantiques déjà vus plus haut L et S , et tels que:

$$j = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| \quad (15)$$

$$M_J = M_L + M_S$$

Les états atomiques seront donc classés suivant ces nombres quantiques.

Règle de Hund:

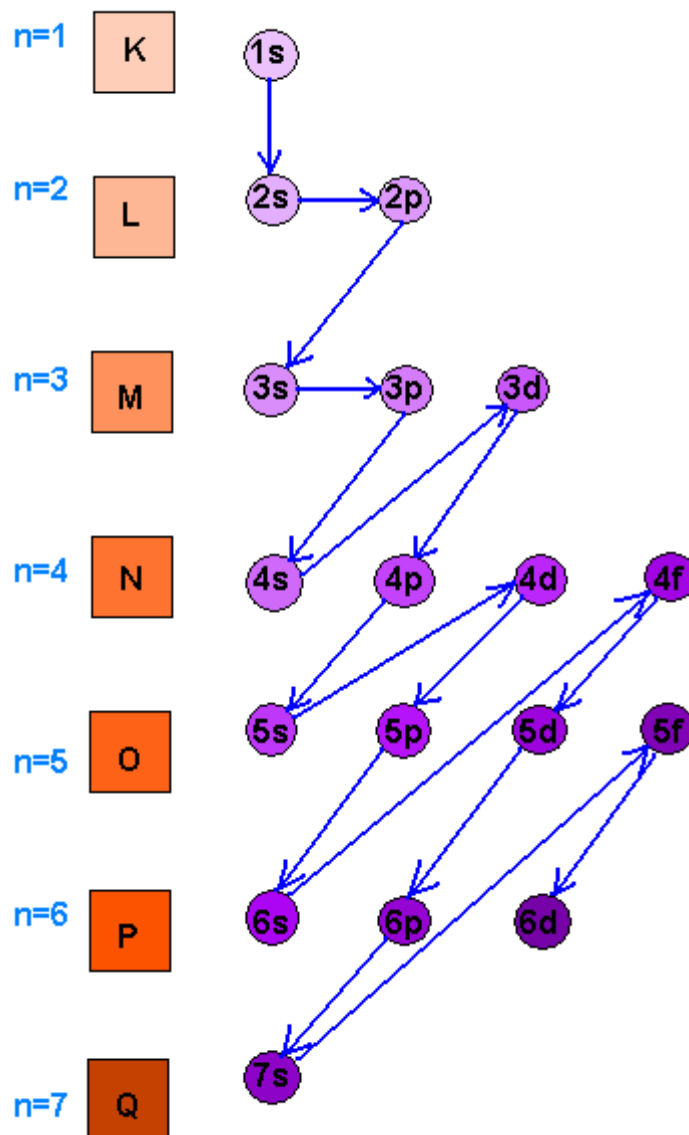
Contrairement au cas de l'atome hydrogénoïde, les états correspondant au même nombre quantique principal n (composante radiale d'une fonction d'onde du hamiltonien total) n'ont pas la même énergie: ils peuvent être classés, par énergies croissantes, en fonction de leurs autres nombres quantiques L , M , S , M_S . Pour établir ce classement on examine le hamiltonien (10) du système: l'énergie potentielle coulombienne centrale (terme en $1/r_i$) apporte une contribution identique à tous les états d'un même nombre quantique n (puisque ne dépendant que de r), par contre l'énergie potentielle des interactions de répulsion électrique mutuelle (terme en $1/r_{ij}$) intervient dans les différences d'énergie entre ces états de la manière suivante :

- Les états où les électrons sont les plus éloignés entre eux (r_{ij} grand) possèdent l'énergie la plus faible
- Ces états ont donc une fonction d'onde dont la partie orbitale de nombre quantique L est fortement antisymétrique; or celle-ci l'est d'autant plus que la partie de spin (nombre quantique S) est plus symétrique
- En effet, conformément au principe d'exclusion de Pauli, les électrons de même spin tendent à s'éviter, autrement dit sont très éloignés les uns des autres. Et puisque des spins identiques impliquent un module de spin total S^2 élevé pour un groupe d'électrons, cela signifie bien qu'une énergie faible correspond à un spin total S grand. Il en résulte que le classement des états de même n par ordre croissant d'énergie revient à les classer par ordre décroissant de spin total S
- Ensuite, pour un même S , conformément à l'analyse précédente, l'énergie est d'autant plus élevée que L est petit

Ces observations sont rassemblées dans la **règle de Hund**:

- 1 - Pour un même nombre quantique principal n , l'état de plus basse énergie est celui pour lequel S est le plus grand
- 2 - Pour un même nombre quantique de spin S , l'état de plus basse énergie est celui pour lequel le nombre quantique de moment orbital L est le plus grand

En outre, si l'on tient compte de l'interaction spin-orbite, la condition (15) montre que l'énergie la plus basse est obtenue selon les valeurs du nombre quantique de moment angulaire total j . Aux valeurs du nombre quantique principal $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \dots$ correspondent respectivement les lettres K, L, M, N, O, P, Q... En conséquence de la règle de Hund, il peut arriver que, pour un même n , l'énergie la plus grande soit néanmoins plus petite que celle d'un état de nombre quantique radial supérieur. Le modèle de Slater conduit, en définitive, au classement par ordre d'énergie croissante suivant:



6 - Introduction aux orbitales moléculaires et lien avec la polarité des molécules

6-1 - Orbitales moléculaires et liaison covalente

Les atomes qui constituent une molécule ne conservent pas toutes leurs propriétés individuelles. Leur liaison au sein d'une même molécule résulte de la mise en commun de certains de leurs électrons (**électrons de valence**) dans des configurations de fonctions d'onde communes à tous les atomes. Ces fonctions d'onde sont les fonctions propres d'un hamiltonien construit pour l'ensemble des atomes: une telle liaison est dite covalente. Les états électroniques d'énergie et de moments angulaires (moment cinétique, spin, spin-orbite) considérés pour l'ensemble des atomes d'une même molécule sont les orbitales moléculaires. Dans ce qui va suivre, les fonctions d'onde individuelles, notées Ψ_i seront celles de chaque électron $n^\circ i$ impliqué dans la molécule, et la fonction d'onde totale, notée Ψ , sera celle de l'ensemble de ces électrons (orbitale moléculaire).

Tout comme on avait négligé l'entraînement du noyau atomique pour modéliser les orbitales atomiques de l'ensemble des électrons d'un même atome, de même on néglige ici le mouvement des noyaux dans la molécule pour déterminer les orbitales moléculaires: c'est l'**hypothèse de Born-Oppenheimer** (voir références). Sous cette hypothèse, le hamiltonien électronique contient la somme des énergies potentielles des interactions entre les électrons et chaque noyau atomique et des interactions entre électrons:

$$H_M = \sum_{1 \leq i \leq N} [-\hbar^2/2m' \nabla_i^2 - 1/4\pi \varepsilon_0 \cdot \sum_{1 \leq k \leq K} Z_k e^2/r_{ik}] + 1/4\pi \varepsilon_0 \cdot \sum_{i,j (i \neq j)} e^2/r_{ij} \quad (16)$$

où Z_k désigne le nombre atomique de l'atome n°k, il y a N électrons et K noyaux dans la molécule.

On démontre que l'hypothèse de Born-Oppenheimer revient à supposer que la fonction d'onde totale se décompose en une fonction d'onde nucléaire, fonction propre du hamiltonien nucléaire qui regroupe les interactions entre les noyaux, et de la fonction d'onde électronique, fonction propre du hamiltonien (16), paramétrée par les propriétés géométriques des noyaux: c'est la partie électronique qui est notée Ψ . Une telle décomposition est dite "adiabatique".

Les mêmes considérations portant sur la discernabilité fondée sur le spin, introduites pour les orbitales atomiques, et leurs conséquences sur l'antisymétrie de la fonction d'onde totale, s'appliquent également ici: la fonction d'onde totale moléculaire est obtenue par le déterminant de Slater construit sur les Ψ_i , lesquelles sont encore le produit d'une composante spatiale (orbitale) $\eta'_i(\mathbf{r}_i)$ et de la fonction propre de spin $\xi'_i(s) = \alpha$ ou β :

$$\Psi = 1/(N!)^{1/2} \det |\eta'_i(\mathbf{r}_j) \xi'_i(s)| \text{ avec } 1 \leq j \leq N \text{ et } 1 \leq i \leq N/2$$

6-2 - Méthode LCAO et équation séculaire

Pour déterminer les composantes $\eta'_i(\mathbf{r}_j)$ qui interviennent dans le déterminant de Slater moléculaire on suppose qu'elles sont chacune combinaison linéaire des composantes spatiales (orbitales atomiques) des fonctions d'onde centrées sur chaque noyau n° k ($k = 1, 2 \dots K$), comme décrites dans le chapitre précédent, à savoir les composantes $\eta_k(\mathbf{r}_k)$ des fonctions d'onde atomiques $\psi_k(\mathbf{r}_k, \mathbf{S}_k) = \eta_k(\mathbf{r}_k) \xi(\mathbf{S}_k)$:

$$\eta'_i(\mathbf{r}_j) = \sum_{1 \leq k \leq K} c_{ik} \eta_k(\mathbf{r}_k) \quad (17)$$

Les orbitales $\eta_k(\mathbf{r}_k)$ étant supposées connues (à partir des relations (12) par exemple), les coefficients sont obtenus par la contrainte suivante: les orbitales moléculaires sont telles que l'énergie moyenne électronique est minimale

$$\langle E \rangle = \int_{\text{molécule}} \Psi^* H \Psi dV / \int_{\text{molécule}} \Psi^* \Psi dV \text{ minimale} \quad (18)$$

ce principe, comparable à celui utilisé pour les orbitales atomiques dans la méthode de Hartree et Fock-Dirac, constitue avec (17) le point de départ de la **méthode des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques** (LCAO en anglais). La contrainte (18) se traduit par:

$$\partial \langle E \rangle / \partial c_{ik} = 0 \quad (19)$$

On démontre que les relations (17) et les conditions (19) aboutissent à l'équation séculaire qui permet de calculer les N valeurs possibles de l'énergie E des orbitales moléculaires (voir résumé de la démonstration en [annexe](#)):

$$\det |L_{pq} - E S_{pq}| = 0 \text{ avec } 1 \leq p, q \leq K \quad (20)$$

expression dans laquelle:

- $L_{qq} = \int \psi_q^* H \psi_q dV$ est l'intégrale coulombienne (où H hamiltonien moléculaire donné en (16)): elle représente l'énergie (négative) pour enlever un électron de l'orbitale ψ_q du champ électrique écranté créé par les atomes de la molécule
- $L_{pq} = \int \psi_p^* H \psi_q dV$ ($p \neq q$) est l'intégrale d'échange (entre deux orbitales atomiques p et q): elle représente l'énergie du recouvrement des orbitales p et q dans une liaison moléculaire, elle est négative
- $S_{qq} = 1$
- $S_{pq} = \int \psi_p^* \psi_q dV$ ($p \neq q$) est l'intégrale de recouvrement (entre deux orbitales atomiques p et q)

6-3 - Distribution de la charge électronique moléculaire et molécules polaires

La densité électronique dans la molécule est directement reliée à la densité de probabilité des orbitales moléculaires; pour un nombre pair N d'électrons et si toutes les orbitales sont occupées deux fois par des électrons de spins opposés, cette densité est:

$$\rho(M) = 2 e \sum_{1 \leq i \leq N/2} |\eta'_i(M)|^2$$

La nature polaire d'une molécule nécessite de connaître le barycentre des charges positives G^+ et des charges négatives G^- . Pour les charges négatives:

$$N \mathbf{OG}^- = 2 \sum_i \int |\eta'_i(M)|^2 \mathbf{OM} dV$$

Mais les orbitales moléculaires η' dépendent des orbitales atomiques η par les relations (17), l'expression précédente devient donc:

$$N \mathbf{OG}^- = 2 \sum_{irs} c_{ir} c_{is} \int \eta_r(M) \mathbf{OM} \eta_s(M) dV$$

l'intégrale est pratiquement égale à:

$$1/2 S_{rs} \left[\int \eta_r^2(M) \mathbf{OM} dV + \int \eta_s^2(M) \mathbf{OM} dV \right]$$

et comme le barycentre de charge de l'orbitale $\eta_r(M)$ est donnée par

$$\mathbf{OG}_r = \int \eta_r^2(M) \mathbf{OM} dV$$

(respectivement pour G_s), il vient:

$$N \mathbf{OG}^- = \sum_{irs} c_{ir} c_{is} S_{rs} (\mathbf{OG}_r + \mathbf{OG}_s)$$

les indices r et s étant symétriques on a finalement pour le barycentre des charges négatives de la molécule:

$$N \mathbf{OG}^- = 2 \sum_{irs} c_{ir} c_{is} S_{rs} \mathbf{OG}_s \quad (21)$$

Par ailleurs le barycentre G^+ , qui est celui des noyaux, est supposé connu. Dès lors que les barycentres G^+ et G^- ne coïncident pas, la molécule est un dipôle électrique de moment dipolaire:

$$p = NeG_+G_- \quad (22)$$

si G_+G_- est en angströms le moment dipolaire est en Debye (D):

$$p = 4,8N|G_+G_-| \text{ (D)}.$$

Vous avez compris maintenant que la nature dipolaire d'une molécule, résumée dans la relation d'apparence toute simple (22), est sous-tendue par des notions quelque peu compliquées de la chimie quantique que j'ai essayé de faire entrevoir, et que l'approche "macroscopique" que j'ai évoquée au tout début de cet article est une approximation grossière mais néanmoins respectable pour la compréhension imagée des choses...

6-4 - Orbitales moléculaires hybrides

Mais, pour ceux qui veulent, on peut encore aller un peu plus loin. La méthode LCAO aboutit généralement à des orbitales moléculaires délocalisées, de sorte que la distribution de la charge donnée par (21), et a fortiori le moment dipolaire (22), ne sont pas localisés au niveau des liaisons atomiques.

Or la liaison covalente résulte du recouvrement des orbitales atomiques, lesquelles présentent des directions privilégiées dès que le nombre quantique azimutal l est non nul : on a vu en effet que les orbitales autres que "s" dépendent des orientations angulaires.

Par conséquent la liaison covalente est par nature une liaison dirigée entre les atomes. Il faut donc faire en sorte que les orbitales obtenues par les modèles puissent manifester cette propriété.

Non pas que les orbitales obtenues par LCAO soient plus fausses que les autres, elles fournissent de manière remarquable une bonne distribution des niveaux d'énergie. Mais les directions de liaison qu'elles proposent sont rarement celles qu'observe l'expérience. Ainsi, par exemple, pour une molécule comme H_2S (sulfure d'hydrogène) la théorie prévoit que les orbitales de recouvrement concernent les orbitales atomiques p et que l'angle H-S-H est 90° , tandis que l'expérience donne 92° .

On a vu également que, pour l'eau, l'angle H-O-H de $104^\circ 30'$ est très éloignée de 90° et qu'il ne pouvait nullement être interprété par les seules considérations d'électrostatique macroscopique.

Pour s'en sortir on dispose heureusement d'une propriété inhérente aux fonctions d'onde de la mécanique quantique : pour obtenir une fonction d'onde globale de la molécule Ψ (par exemple au moyen du déterminant de Slater) les fonctions d'onde des orbitales atomiques Ψ_i ne sont pas obligatoirement uniques. Sont admissibles tous les jeux de fonctions d'onde $\{\Psi_i\}$ qui conduisent à la même Ψ : toute transformation T des Ψ_i donnant des Φ_i qui respectent cette propriété est appelée **transformation unitaire**, autrement dit elle conserve le déterminant de Slater et par conséquent la densité de probabilité globale des états électroniques. Les orbitales construites par la relation (17) et LCAO sont dites "**canoniques**", celles obtenues par transformation T sont dites "**hybrides**". Parmi les transformations unitaires possibles, afin de privilégier le caractère dirigé des liaisons et localisé des densités électroniques, on va choisir une transformation qui respecte la contrainte suivante :

L'énergie moyenne de répulsion des électrons, qui s'écrit

$$J = \int \Phi_i^*(i) [e^2/4\pi \epsilon_0 r_{ij}] \Phi_j(j) dV_i dV_j$$

est d'autant plus élevée que les orbitales Φ sont localisées : le critère sur la transformation unitaire T est donc qu'elle maximise J . La transformation T étant unitaire et linéaire elle se

traduit par:

- Les orbitales hybrides sont combinaisons linéaires des orbitales atomiques (tout comme les orbitales canoniques, relation (17))
- Les orbitales hybrides doivent être normées et orthogonales entre elles (comme toute orbitale)
- Elles doivent tenir compte des propriétés géométriques de localisation et de symétrie des molécules établies par l'expérience

Pour éviter un formalisme trop lourd et au demeurant abscons, développons ces principes sur un cas d'espèce: l'exemple de la molécule de méthane CH_4 : les orbitales atomiques qui participent à la liaison covalente sont

- Pour l'atome de carbone C celles de nombre quantique principal $n = 2$: $(2s)_C$, $(2p_x)_C$, $(2p_y)_C$, $(2p_z)_C$
- Pour chaque atome d'hydrogène, les orbitales $(1s)$: $(1s)_{H1}$, $(1s)_{H2}$, $(1s)_{H3}$, $(1s)_{H4}$

Les orbitales canoniques obtenues à partir d'elles, par la relation (17) et la méthode LCAO, sont, tous calculs faits:

$$\Psi_1 = (2s)_C + c[(1s)_{H1} + (1s)_{H2} + (1s)_{H3} + (1s)_{H4}]$$

$$\Psi_2 = (2p_x)_C + c[(1s)_{H1} - (1s)_{H2} + (1s)_{H3} - (1s)_{H4}]$$

$$\Psi_3 = (2p_y)_C + c[-(1s)_{H1} - (1s)_{H2} + (1s)_{H3} + (1s)_{H4}]$$

$$\Psi_4 = (2p_z)_C + c[-(1s)_{H1} + (1s)_{H2} + (1s)_{H3} - (1s)_{H4}]$$

comme chacune d'elles fait apparaître toutes les orbitales atomiques de l'hydrogène avec chaque orbitale du carbone, aucune liaison localisée n'est mise en évidence.

Appliquons alors la méthode d'hybridation. D'abord, puisque l'on s'intéresse à une liaison dirigée entre le carbone et les atomes d'hydrogène, on se fixe le carbone comme atome central; dans ce cas les combinaisons linéaires qui déterminent les orbitales hybrides ne portent plus que sur les états s et p du carbone:

$$\Phi_1 = a_1 s + b_1 p_x + c_1 p_y + d_1 p_z$$

$$\Phi_2 = a_2 s + b_2 p_x + c_2 p_y + d_2 p_z$$

$$\Phi_3 = a_3 s + b_3 p_x + c_3 p_y + d_3 p_z$$

$$\Phi_4 = a_4 s + b_4 p_x + c_4 p_y + d_4 p_z$$

où l'on a laissé tomber l'indice C et le nombre quantique $n = 2$ pour alléger l'écriture. Les conditions de normalisation et d'orthogonalité donnent respectivement:

$$\int |\Phi_i|^2 dV = 1 \rightarrow a_i^2 + b_i^2 + c_i^2 + d_i^2 = 1$$

$$\int \Phi_i^* \Phi_j dV = 0 \text{ si } i \neq j \rightarrow a_i a_j + b_i b_j + c_i c_j + d_i d_j = 0$$

ces relations ne suffisent pas à déterminer tous les coefficients, par exemple pour le méthane,

elles conduisent à 10 relations alors qu'il y a 16 coefficients. Pour fermer le modèle on a recours à des considérations géométriques et de symétries. Par exemple si des orbitales atomiques présentent une symétrie on doit la retrouver dans l'orbitale hybride, cela conduit à des relations supplémentaires qui ferment le problème. On peut aussi s'appuyer sur les données expérimentales concernant les angles entre liaisons, car elles mettent en jeu directement les coefficients. En effet, les orbitales hybrides sont de la forme:

$$\Phi_i = a_i s + b_i p_x + c_i p_y + d_i p_z + \dots \quad (23)$$

et l'angle θ entre deux liaisons est aussi l'angle entre les directions principales de leurs orbitales hybrides, par conséquent:

$$\cos \theta = (b_i b_j + c_i c_j + d_i d_j) / [(b_i^2 + c_i^2 + d_i^2)(b_j^2 + c_j^2 + d_j^2)]^{1/2}$$

si l'angle est connu on obtient une relation supplémentaire. Dans la décomposition (23) de l'orbitale hybride, les orbitales à symétries p_x , p_y , p_z , sont, comme on l'a vu plus haut, de la forme:

$$p_x = f(r) \mathbf{u} \cdot \mathbf{OM}, \quad p_y = f(r) \mathbf{v} \cdot \mathbf{OM}, \quad p_z = f(r) \mathbf{w} \cdot \mathbf{OM}$$

avec $\mathbf{OM} = (x, y, z)$ et $\mathbf{u}$, $\mathbf{v}$, $\mathbf{w}$ vecteurs unitaires portés par les axes x , y , z . Donc (23) s'écrit, compte tenu de la condition de normalisation de la fonction d'onde hybride:

$$\Phi_i = a_i s + (1 - a_i^2)^{1/2} f(r) \cos(\mathbf{OM}, \Delta) \quad (24)$$

(24) montre que l'orbitale hybride se décompose en une orbitale à symétrie sphérique ($a_i s$) et une orbitale type p de symétrie de révolution autour d'une direction principale Δ (b_i , c_i , d_i):

$(1 - a_i^2)^{1/2} p_\Delta$ où

$$p_\Delta = f(r) \cos(\mathbf{OM}, \Delta)$$

Ainsi de façon générale les orbitales moléculaires localisées entre deux noyaux sont construites à partir de deux orbitales hybrides de même direction principale coïncidant avec l'axe joignant les noyaux:

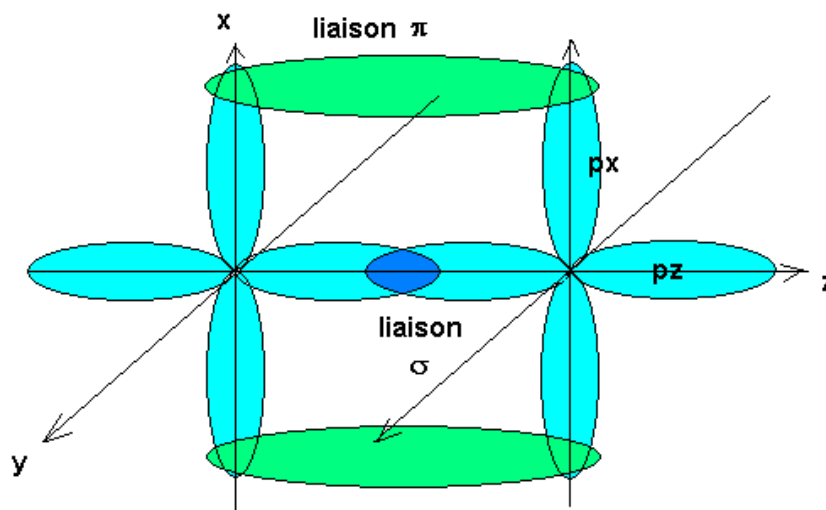
$$\Phi_{AB} = c_A \Phi_A + c_B \Phi_B \text{ où } \Phi_A = \sum a_k \Psi_k \text{ et } \Phi_B = \sum b_k \Psi_k$$

avec les Ψ_k orbitales de Slater.

Par conséquent si l'on connaît les positions relatives des noyaux dans l'espace on peut déterminer les orbitales hybrides.

Liaisons σ et liaisons π :

Il existe deux types de recouvrement d'orbitales: le recouvrement σ s'il a lieu sur l'axe joignant deux noyaux (axe z sur la figure), le recouvrement π s'il a lieu entre deux orbitales non portées par cet axe. La figure ci-après représente ces deux situations :



L'orbitale moléculaire σ a une symétrie de révolution autour de l'axe de liaison, elle peut faire intervenir tous types d'orbitales atomiques s, p, d, f.. Par contre l'orbitale atomique s ne participe jamais à une orbitale moléculaire π : seules interviennent p, d, f... Les orbitales π ne sont malheureusement pas localisables par des orbitales hybrides.

Nomenclature des orbitales hybrides:

Si l'orbitale hybride est construite au moyen de l'orbitale s, de a orbitales p et de b orbitales d atomiques, on l'appelle hybridation ($sp^a d^b$). Exemple, si un atome A peut se lier à 2 autres ces liaisons peuvent être des orbitales sp ou dp; ce sont des liaisons linéaires (type σ), c'est le cas du dioxyde de carbone CO_2 , etc...

Ci-après la formule générale de quelques orbitales hybrides, calculées par rapport à un atome de référence A:

orbitales sp: au nombre de 2, donc pour deux liaisons possibles avec A, elles sont linéaires de type σ dans une des directions (ici z)

- $\Phi(sp)_1 = 1/\sqrt{2} \cdot (ns + np_z)$
- $\Phi(sp)_2 = 1/\sqrt{2} \cdot (ns - np_z)$

orbitales hybrides sp^2 : au nombre de 3, donc pour 3 liaisons possibles avec A, elles sont coplanaires, leurs directions principales font entre elles un angle de 120°

- $\Phi(sp^2)_1 = 1/\sqrt{3} \cdot (ns + \sqrt{2}np_x)$
- $\Phi(sp^2)_2 = 1/\sqrt{3} \cdot (ns - \sqrt{2}np_x + \sqrt{6}/2np_y)$
- $\Phi(sp^2)_3 = 1/\sqrt{3} \cdot (ns - \sqrt{2}np_x - \sqrt{6}/2np_y)$

etc... voir références (Nguyen Dang) pour plus de détails.

Annexes

Annexe 1 : Polarisabilité d'une particule sphérique

Soit une particule sphérique de rayon R entourant une charge +q et une charge -q séparée d'une distance d: il apparaît donc un dipôle de moment $\mathbf{P} = q\mathbf{d}$. Mais ce dipôle génère un champ électrique dont l'amplitude sur la sphère, à la distance R du centre est:

$$E = 1/4\pi \varepsilon_0 \cdot qd/R^3$$

Ce champ agit à son tour comme un champ extérieur imposé à la particule et crée en elle un moment dipolaire induit $P' = \alpha E$ qui n'est autre que le moment dipolaire initial $P = qd$. Il vient donc:

$$P = qd = P' = \alpha /4\pi \varepsilon_0 \cdot qd/R^3$$

ce qui donne la polarisabilité: $\alpha = 4\pi \varepsilon_0 R^3$.

Annexe 2 : Equation séculaire des orbitales moléculaires pour deux atomes

On va expliciter les calculs dans le cas d'une molécule AB constituée de deux atomes A et B d'orbitales spatiales η_A et η_B , en utilisant la combinaison (17), et à partir de la contrainte (18) arriver à l'équation séculaire (19) que l'on va ensuite résoudre. L'orbitale moléculaire a pour fonction d'onde :

$$\eta' = c_A \eta_A + c_B \eta_B \quad (25)$$

exprimons l'énergie moyenne de l'électron dans l'orbitale moléculaire η' en utilisant (25): on obtient

$$\langle E \rangle = (c_A^2 L_{AA} + c_B^2 L_{BB} + 2c_A c_B L_{AB}) / (c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S_{AB}) \quad (26)$$

où les L sont les énergies coulombiennes et d'échange et S l'intégrale de recouvrement que l'on a vu dans l'article. L'annulation de la dérivée de l'énergie moyenne par rapport aux coefficients inconnus c donne le système d'équations linéaires :

$$c_A (L_{AA} - \langle E \rangle) + c_B (L_{AB} - \langle E \rangle S_{AB}) = 0$$

$$c_A (L_{AB} - \langle E \rangle S_{AB}) + c_B (L_{BB} - \langle E \rangle) = 0$$

pour que ce système ait une solution non triviale il faut que son déterminant soit nul, ce qui donne l'équation séculaire:

$$\begin{vmatrix} c_A (H_{AA} - \langle E \rangle) & c_B (H_{AB} - \langle E \rangle S_{AB}) \\ c_A (H_{AB} - \langle E \rangle S_{AB}) & c_B (H_{BB} - \langle E \rangle) \end{vmatrix} = 0$$

Le développement de ce déterminant donne une équation du second degré où $\langle E \rangle$ est l'inconnue:

$$(1 - S_{AB}^2) \langle E \rangle^2 + 2(H_{AB} S_{AB} - H_{AA} - H_{BB}) \langle E \rangle + (H_{AA} H_{BB} - H_{AB}^2) = 0 \quad (27)$$

Soient alors E_A et E_B les énergies des orbitales atomiques η_A et η_B considérées sans la molécule, et E'_A et E'_B les énergies moyennes d'attraction par le noyau A d'un électron de l'orbitale η_A et d'attraction par le noyau B d'un électron de l'orbitale η_B . On pose alors au premier ordre que l'énergie d'échange est:

$$H_{AB} \approx (E_B + E'_A) S_{AB} \text{ ou } H_{AB} \approx (E_A + E'_B) S_{AB} \quad (28)$$

et que les énergies coulombiennes sont presque égales aux énergies des orbitales atomiques:

$$H_{AA} \approx E_A \text{ et } H_{BB} \approx E_B \quad (29)$$

Avec les simplifications (28), l'équation (27) a deux racines qui valent approximativement:

$$\langle E \rangle_- \approx E_A - (E'_B S_{AB})^2 / (E_B - E_A) < E'_A \quad \text{si on choisit } E_A < E_B$$

$$\langle E \rangle_+ \approx E_B + (E'_A S_{AB})^2 / (E_B - E_A) > E'_B \quad \text{si on choisit } E_A < E_B$$

L'orbitale moléculaire possède donc deux niveaux d'énergie: $\langle E \rangle_-$ est l'énergie la plus basse; elle est plus petite que les énergies les plus petites des orbitales atomiques prises isolément. Aussi, un électron qui aura le niveau $\langle E \rangle_-$ permettra à la molécule d'accroître sa stabilité. Les énergies étant déterminées, on peut trouver les coefficients c du système linéaire. Compte tenu des approximations faites sur les énergie d'échange et coulombiennes (28) et (29), on calcule c_A et c_B pour chacune des valeurs de l'énergie moyenne. Ainsi pour $\langle E \rangle_-$, on a:

$$c_B / c_A = -(u_-) / (1 - (u_-) S_{AB}) \approx - (u_-) \quad (30)$$

$$\text{avec } (u_-) = E'_B S_{AB} / (E_A - E_B)$$

pour terminer la détermination on utilise la deuxième relation entre les coefficients issue de la condition de normalisation de la fonction d'onde orbitale:

$$\int \eta'^2 dV = 1$$

qui compte tenu de (25) devient:

$$\int (c_A \eta_A + c_B \eta_B)^2 dV = c_A^2 \int \eta_A^2 dV + c_B^2 \int \eta_B^2 dV + 2 c_B c_A \int \eta_A \eta_B dV = 1$$

la dernière intégrale est l'intégrale de recouvrement et puisque chaque fonction d'onde atomique est elle aussi normée il reste:

$$c_A^2 + c_B^2 + 2 c_B c_A S_{AB} = 1 \quad (31)$$

De (30) et (31) on tire le premier couple de coefficients pour l'orbitale moléculaire d'énergie basse:

$$c_{A-} \approx 1 + (u_-) S_{AB} - (u_-)^2 / 2 \text{ et } c_{B-} \approx - (u_-) \quad (32)$$

D'où l'orbitale moléculaire associée à $\langle E \rangle_-$:

$$\eta'_- = [1 + (u_-) S_{AB} - (u_-)^2 / 2] \eta_A - (u_-) \eta_B \quad (33)$$

Pour $\langle E \rangle_+$, le même raisonnement conduit à la fonction d'onde:

$$\eta'_+ = (u_+) \eta_A + [1 - (u_+) S_{AB} - (u_+)^2 / 2] \eta_B \quad (34)$$

$$\text{avec } (u_+) = E'_A S_{AB} / (E_B - E_A)$$

Cette petite démonstration, faite dans le cas d'une molécule à deux atomes avec un électron de valence permet de comprendre la philosophie de la méthode LCAO.

Bibliographie

Maurice Ravaille: *Chimie générale*, éd. Baillière, Paris, 1968

Roland Coelho, Bernard Aladenize: *Les diélectriques*, éd. Hermès, 1993

Thanh Tung Nguyen-Dang: *Chimie quantique*, cours CHM-13212 mis en ligne sur le net, hiver 2001 (on le trouvera en cherchant avec ces mots-clés par les moteurs de recherche)

André Julg: *La liaison chimique*, PUF, 1980

Albert Messiah: *Mécanique quantique*, tome II, Dunod, Paris, 1964

Max Born: *Structure atomique de la matière*, Armand Colin, Paris 1971

Edgard Elbaz: *Quantique*, éd. Marketing, coll. Ellipses, Paris 1995