Institutional Repository - Research Portal
Dépôt Institutionnel - Portail de la Recherche
researchportal.unamur.be
University of Namur

RESEARCH OUTPUTS / RÉSULTATS DE RECHERCHE

Chimie mathématique

Andre, Jean-Marie; ANDRE, Marie-Claude; Fripiat, Joseph

Publication date:
2006

Link to publication

Citation for pulished version (HARVARD):
Andre, J-M, ANDRE, M-C & Fripiat, J 2006, *Chimie mathématique*.

General rights
Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

Take down policy
If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Download date: 02. May. 2026

FACULTES UNIVERSITAIRES
NOTRE-DAME DE LA PAIX

Namur

CHIMIE MATHEMATIQUE

J.-M. ANDRE, M.C. ANDRE, J.G. FRIPIAT
Laboratoire de Chimie Théorique Appliquée

Version octobre 2006

1. INTRODUCTION

Parler de la liaison chimique a toujours été une gageure. Sa définition est déjà difficile à formuler.

Ainsi d'après R.G.PARR : " *Chemical bonds are the forces that hold atoms together in molecules and solids*". Dans cette première définition, la notion de liaison chimique fait référence à l'existence de molécules.

Par ailleurs, selon R.S. MULLIKEN, Prix Nobel de Chimie en 1966 : " *A molecule may be thought of either as a structure built of atoms bound together by chemical forces or as a structure in which two or more nuclei are maintained in some definite geometrical configuration by attractive forces from a surrounding swarm of electrons.*" Ici, la notion de molécule induit celle de liaison chimique. Il apparaît ainsi que liaison chimique et molécule sont deux notions étroitement imbriquées, deux facettes d'une même réalité.

La mécanique quantique permet le calcul des observables physico-chimiques, comme les énergies de dissociation, les distances internucléaires d'équilibre, les constantes de force, les fréquences de vibration. Mais, paradoxalement, elle ne fournit que peu d'éclaircissement sur le rôle joué par les électrons dans la construction de la molécule.

JULG dit, à ce sujet, dans "la liaison chimique" : "*La notion même de liaison chimique, telle du moins qu'elle s'est imposée au chimiste... paraît incompatible avec la mécanique quantique*".

Le parfois excessif Richard FEYNMAN, Prix Nobel de Physique 1965, affirme quant à lui : " *There was a time when the newspapers said that only twelve men understood the theory of relativity. I do not believe there was ever such a time. There might have been a time when only one man did, because he was the only guy who caught on, before he wrote his paper. But after people read the paper a lot of people understood the theory of relativity in some way or other, certainly more than twelve... On the other hand, I think I can safely say that nobody understands quantum mechanics*".

Dès le premier abord on pressent que mécanique quantique et liaison chimique sont des concepts qui ne se laissent pas facilement approcher.

J.C. LORQUET constatait, il y a quelques années "*que la façon traditionnelle d'exposer le mécanisme selon lequel s'effectue la liaison covalente relève d'un verbiage plus ou moins persuasif sous-tendu par une pseudo-physique spécieuse*".

Et de citer :

- la liaison par paires d'électrons ! les électrons se repoussent par répulsion coulombienne !!!

• des spins antiparallèles! peut-être semblables à l'attraction de deux aimants !!! Mais comment concilier avec le fait que les forces magnétiques sont négligeables vis-à-vis des forces électrostatiques ?

Comme le poursuit LORQUET : "*Comment ne pas s'embarquer sans de vives appréhensions dans le marécage des distinctions byzantines entre "covalence normale polarisée", "covalence dative semipolaire" ou "covalence coordinative" ? Et d'ajouter : " les élèves s'aperçoivent, souvent plus vite que leur professeur d'ailleurs, que la soi-disant "théorie de l'hybridation" a ceci de particulier qu'elle permet aisément de prédire des angles de valence et donc une géométrie moléculaire à la condition expresse que l'on connaisse préalablement la réponse à la question que l'on se propose de résoudre.*"

Dans ces quelques pages, nous voudrions préciser que la liaison chimique est d'origine quantique et que la physique quantique est une branche récente de la physique, "incontournable" dans l'enseignement contemporain. Tant qu'une approche élémentaire de ces concepts nouveaux n'aura pas été admise dans la pensée scientifique courante, il sera risqué de tenter une description satisfaisante de la liaison chimique.

Nous voudrions montrer que le programme d'enseignement des sciences s'appuie sur une classification des sciences fortement hiérarchisée schématisée ci-dessous :

MATHEMATIQUES
⇓
PHYSIQUE
⇓⇓
CHIMIE
⇓⇓⇓
BIOLOGIE
⇓⇓⇓⇓
MEDECINE

Sans-doute trop élémentaire, cette classification repose cependant sur les vérités suivantes : actuellement, on peut être un excellent mathématicien en ne connaissant que les mathématiques. Le physicien, par contre, doit connaître parfaitement et les mathématiques et la physique. Le chimiste moderne devra jongler tant avec les mathématiques, qu'avec la physique et la chimie. Le biologiste d'avant-garde possèdera parfaitement les concepts de mathématiques, de physique, de chimie et de biologie. Et ainsi de suite... Il y a une relation arborescente entre les complexités des différentes sciences.

Cette arborescence transparaît dans les chapitres des différentes discisplines enseignées. En effet, l'enseignement respecte une hiérarchie semblable. En mathématiques, comme le montre le tableau

ci-dessous, les concepts enseignés remontent au XVII^{e} ou au milieu du XVIII^{e}. Il est exceptionnel d'aborder à ce stade l'analyse complexe de CAUCHY et RIEMANN. ce qui est qualifié de mathématiques "modernes" est dû principalement à Galois et à Cantor; les espaces de Hilbert sont à peine évoqués.

Science plus moderne, la physique a été admise dès l'enseignement moyen depuis une période plus récente. La frontière peut être estimée à la fin du 19ème siècle, particulièrement pour la thermodynamique et l'électricité. Si la relativité est parfois évoquée, rien ou peu n'est dit sur l'explosion des domaines liés aux effets quantiques; c'est particulièrement étrange lorsqu'on considère l'impact de l'électronique sur notre vie quotidienne. Que sait l'élève de Planck, de Schrödinger, d'Heisenberg, de Dirac, de Bardeen, de Josephson, de Slater ou de Mulliken pour ne citer que quelques précurseurs?

On observe la même tendance en chimie. Les matières qui sont incluses dans l'enseignement au niveau du secondaire ont été découvertes au plus tard à la fin du siècle dernier. Le père de la chimie macromoléculaire Staudinger est rarement cité.

Que dire alors de la liaison chimique, un concept qui ne trouve une tentative d'explication que dans des découvertes qui datent du second quart de ce 20ème siècle?

La conclusion qui semble évidente suite à cette courte analyse est : la difficulté que l'on rencontre dans l'enseignement de la liaison chimique provient du décalage vis-à-vis des concepts de base enseignés en physique et en mathématiques. L'appréhension du concept de liaison chimique exige une introduction à la physique moderne et plus particulièrement à la mécanique quantique.

2. La Mécanique ondulatoire et ses applications simples

2.1. Introduction : une première approche de la physique quantique

La liaison chimique implique des particules de masse très faible comme les protons, les neutrons et les électrons. Dès la fin du siècle dernier, les lacunes de la mécanique rationnelle de NEWTON étaient connues. Elles apparaissent si le système étudié met en oeuvre des particules de faible masse ou évoluant à grande vitesse.

Ainsi, le spectre du corps noir est resté inexpliqué jusqu'au début de ce siècle. L'existence même de la matière était difficilement compréhensible. Suivant les lois d'attraction de la physique classique, un atome d'hydrogène constitué d'une particule de charge positive et d'une autre de charge négative ne peut exister dans un état stable que si les deux particules sont accolées l'une à l'autre.

Les corrections indispensables à la compréhension des phénomènes modernes ont été apportées par la mécanique relativiste d'EINSTEIN, la mécanique quantique de SCHRÖDINGERet d'HEISENBERG et la mécanique quantique relativiste de DIRAC.

Deux paramètres permettent une classification aisée de ces mécaniques :

- la **masse** des particules,

- *macroscopique*. Il s'agit des masses observables par les méthodes gravimétriques traditionnelles : un morceau de sucre, une automobile, un avion, un satellite...

- *microscopique*. Ce sont les masses des particules subatomiques : l'électron ($\mathbf{9,1.10^{-30}}$ kg), le proton ou le neutron ($\approx\mathbf{1,67.10^{-27}}$ kg).

- la **vitesse** des particules

- *rapide*, soit des vitesses supérieures à environ le centième de la vitesse de la lumière ($\mathbf{3,00.10^{8}}$ m.s^{-1})

- *lente* : soit les vitesses que peuvent atteindre des mobiles macroscopiques.

Ces deux paramètres peuvent définir un tableau à quatre entrées qui précise le domaine particulier des quatre mécaniques fondamentales.

- La **mécanique classique** de NEWTON décrit des objets macroscopiques qui évoluent à des vitesses normales.

- La **mécanique relativiste** d'EINSTEIN s'applique aux objets macroscopiques animés d'une vitesse proche de celle de la lumière. Elle généralise ainsi la mécanique de NEWTON aux vitesses rapides.

- La **mécanique quantique** formulée indépendamment par SCHRÖDINGER et HEISENBERG vise les particules élémentaires mues par une vitesse raisonnable.

- La **mécanique quantique relativiste** introduit la théorie des champs de DIRAC et couvre l'ensemble des situations.

Signalons que historiquement SCHRÖDINGER et HEISENBERG ont introduit deux formulations indépendantes et à première vue opposées de la mécanique quantique . Une analyse approfondie a démontré que les deux formulations étaient équivalentes, amenant ainsi leurs auteurs à se réconcilier. Le prix Nobel 1932 a été attribué à W. HEISENBERG "*for the creation of quantum mechanics, the application of which has, inter alia, led to the discovery of the allotropic forms of hydrogen*"; il ne fut cependant décerné qu'en 1933, année où le prix Nobel était partagé entre E. SCHRÖDINGER et P.A.M. DIRAC "*for the discovery of new productive form of atomic theory*". EINSTEIN quant à lui n'a jamais été récompensé pour sa formulation de la mécanique relativiste. Le prix Nobel 1921 lui fut reconnu avec une argumentation particulièrement vague et réticente du jury "*for services to theoretical physics, and especially for his discovery of the law of the photoelectric effect*".

	Masses macroscopiques	**Masses microscopiques**
vitesses rapides	Mécanique classique *Newton*	Mécanique quantique *Schrödinger, Heisenberg*
vitesses lentes	**Mécanique relativiste** *Einstein*	**Mécanique quantique relativiste** *Dirac*

En mécanique classique, un système est déterminé si on connaît , à chaque instant (**t**), la position ($x_i, y_i z_i$) et la quantité de mouvement ($m_i v_{x_i}, m_i v_{y_i}, m_i v_{z_i}$) de chacune des particules qui le constituent. Ce *déterminisme* permet de suivre dans le temps l'évolution de chaque constituant du système et d'en fixer les trajectoires.

Le principe d'incertitude d'HEISENBERG s'oppose à cette conception. Pour HEISENBERG, si on connaît parfaitement la position d'une particule, on ne peut préciser sa quantité de mouvement et vice et versa.

C'est ce qu'exprime la relation d'incertitude :

$$\Delta x \times \Delta p_x \approx \frac{h}{2\pi} = \hbar$$

où **h** la constante de PLANCK est une quantité infinitésimale. (**h = 6,63.10^{-34}** J.s).

Il en ressort que, si on connaît parfaitement la position d'une particule (**$\Delta x = 0$**), l'incertitude est complète sur son impulsion, et donc sur sa vitesse :

$$\Delta p_x = \Delta m v_x = \frac{h}{2\pi \Delta x} = \frac{h}{2\pi \times 0} = \infty$$

En mécanique classique, on écrirait plus simplement :

$$\Delta x \times \Delta p_x = 0$$

où tant l'incertitude sur la position que celle sur l'impulsion peuvent être nulles sans pour autant impliquer de contradiction. Ainsi, la notion de trajectoire n'a de sens qu'en mécanique classique où la connaissance simultanée des positions et des vitesses des particules n'est pas exclue. La nécessité d'une nouvelle mécanique s'impose, dès le moment où l'on admet le principe d'incertitude d'HEISENBERG.

L'impossibilité de mesurer simultanément la vitesse et la position d'une particule n'est pas un concept d'un abord difficile. Il peut être introduit intuitivement en remarquant que la mesure d'une vitesse requiert un certain temps et que dès lors l'objet en mouvement n'occupera pas la même position au début et à la fin de la mesure.

Le paradoxe se situe au niveau du macroscopique. On comprend difficilement qu'un objet ne puisse être au repos. Pour lever cette difficulté, il suffit de préciser les ordres de grandeurs mis en oeuvre.

Dans le cas d'un électron, objet microscopique "délocalisé" dans un espace des dimensions de l'atome , on a :

$$m = 9.10^{-31}\,\mathrm{kg}$$
$$\Delta x = 1\text{Å} = 10^{-10}\,\mathrm{m}$$
$$\Delta v = 10^{7}\,\mathrm{m\,s^{-1}}$$

Cette vitesse a une signification précise si on la compare à la vitesse de la lumière ($\mathbf{3.10^8}$ $\mathrm{m\,s^{-1}}$). La distance de la terre à la lune est d'environ **300.000** km. Les rayons électromagnétiques mettent donc une seconde pour franchir cette distance : ce qu'on constate dans le décalage acoustique de certaines transmissions par satellite.

Dans le cas d'un objet macroscopique "localisé", tel un professeur d'une centaine de kilos exposant un cours magistral derrière un bureau d'une dizaine de mètres, on a :

$$m = 100\,\mathrm{kg}$$
$$\Delta x = 10\,\mathrm{m}$$
$$\Delta v = 10^{-34}\,\mathrm{m\,s^{-1}}$$

En accord avec le principe d'HEISENBERG, cette dernière quantité n'est pas nulle ; mais elle est totalement négligeable. Elle revient à dire que le professeur parcourt **1** mètre en $\mathbf{10^{34}}$ secondes, soit plus de $\mathbf{10^{26}}$ années. Et l'âge de l'univers est estimé à **15** milliards d'années !

L'objet macroscopique décrit est donc bel et bien au repos sur une échelle cosmologique. Le principe d'Heisenberg n'apparaît dans les circonstances macroscopiques que comme une pertubation négligeable et que néglige la mécanique classique.

Nous avons insisté longuement sur le principe d'incertitude car nous estimons remarquable que, dans le domaine microscopique, il justifie à lui seul la stabilité des systèmes

chimiques les plus simples, comme l'atome d'hydrogène, sans qu'il soit nécessaire de lui adjoindre toute l'artillerie de la mécanique quantique. Un paragraphe ultérieur le montrera.

2.2. Les postulats de la mécanique ondulatoire

2.2.1. Premier postulat : la notion de fonction d'onde

La mécanique ondulatoire remplace la notion de trajectoire de la mécanique classique par la notion de fonction d'onde $\psi(x,y,zt)$, une fonction pour les particules des coordonnées de l'espace et du temps. Implicitement, la fonction d'onde ψcontient l'information souhaitée sur le système par sa dépendance vis-à-vis des variables de l'espace et du temps. La fonction ψ n'a, elle-même, aucune signification physique ; mais le carré de son module représente la densité de probabilité de présence de la particule au point considéré.

Ainsi, la probabilité de rencontrer un électron dans l'élément de volume $\mathbf{dV_M}$ entourant un point **M** quelconque de l'espace s'écrit :

$$dP(M,t) = dV_M \rho(M,t)$$

La fonction $\rho(\mathbf{M},\mathbf{t})$ ne peut évidemment prendre que des valeurs positives.

Si on pose

$$\rho(M,t) = |\psi(M,t)|^2 = \frac{dP(M,t)}{dV_M}$$

on constate que ψ^2 représente une densité de probabilité de dimension $\mathbf{L^{-3}}$ et que ψ a, dès lors, les dimensions $\mathbf{L^{-3/2}}$: ce qui ne correspond à aucune grandeur observable. Il est simple de considérer un espace direct ou un espace inverse. On peut prendre la racine carrée d'une surface ou la racine cubique d'un volume mais extraire la racine carrée d'un volume n'a pas de sens physique. La conséquence en est que toute expérience fournira un résultat qui dépend de ψ^2 et non de ψ. : ce qui rend impossible la détermination expérimentale de la fonction d'onde. Obtenir ψ. à partir de ψ^2 se heurte au fameux problème de phase.

Par contre, la connaissance de la fonction d'onde permet, en principe, d'accéder aux mesures expérimentales.

La fonction d'onde est généralement normée puisque l'ensemble des densités de probabilité prises sur tout l'espace doit correspondre à la présence de la particule.

Selon DAUDEL : "*Aux certitudes de la mécanique classique, se trouve substitué un climat entièrement probabiliste*" (R. DAUDEL, La chimie quantique, Que sais-je, **1505**, page **14**).

2.2.2. Deuxième postulat : l'équation de Schrödinger

La fonction d'onde n'ayant pas de signification physique, il est illusoire de vouloir la déterminer expérimentalement. Il faut donc recourir à une approche théorique pour en évaluer la valeur.

Elle est fonction propre, au sens de l'algèbre linéaire, de l'équation de SCHRÖDINGER, indépendante du temps :

$$H\psi = E\psi$$

L'opérateur **H** décrit les termes d'énergie cinétique (**T**) et d'énergie potentielle (**V**) de telle sorte que l'équation de SCHRÖDINGER

$$(T+V)\psi = E\psi$$

puisse être considérée comme une généralisation du principe de conservation de l'énergie totale:

$$E = T+V$$

L'équation de SCHRÖDINGER est une équation aux valeurs propres; l'opérateur hamiltonien **H** possède la fonction d'onde ψ comme fonction propre et l'énergie **E** comme valeur propre. L'opérateur **H** s'écrit pour chaque cas particulier. Les notions classiques de position et quantité de mouvement sont remplacées par un opérateur correspondant suivant le tableau :

variable dynamique	*opérateur*
x	**.x**
y	**.y**
z	**.z**
$p_x = mv_x$	$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}$
$p_y = mv_y$	$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial y}$
$p_z = mv_z$	$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial z}$

Les opérateurs de la mécanique quantique s'écrivent en posant leur équivalent en mécanique classique et en remplaçant les termes de position et d'impulsion par les opérateur définis ci-dessus.

Ainsi l'opérateur hamiltonien sera :

$$
\begin{aligned}
H &= \tfrac{1}{2}mv^2 + V(x,y,z) = \tfrac{1}{2}m\left(v_x{}^2 + v_y{}^2 + v_z{}^2\right) + V(x,y,z) \\
&= \frac{1}{2m}\left(m^2 v_x{}^2 + m^2 v_y{}^2 + m^2 v_z{}^2\right) + V(x,y,z) \\
&= \frac{p_x{}^2 + p_y{}^2 + p_z{}^2}{2m} + V(x,y,z) \\
&= -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V(x,y,z) \\
&= -\frac{h^2\nabla^2}{8\pi^2 m} + V(x,y,z)
\end{aligned}
$$

Les équations de SCHRÖDINGER d'un électron

- évoluant suivant une dimension dans un potentiel nul : $V = 0$
- d'un électron soumis à une force de rappel linéraire : $V = \tfrac{1}{2}kx^2$
- d'un électron dans le champ d'un noyau positif **+Ze** $V = -\frac{ze^-}{r}$

seront respectivement :

$$
\begin{aligned}
-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} &= E\psi(x) \\
-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \tfrac{1}{2}kx^2\psi(x) &= E\psi(x) \\
-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} - \frac{Ze^2}{x}\psi(x) &= E\psi(x)
\end{aligned}
$$

Les solutions définissent les fonctions d'onde et les états stationnaires quantifiés.

2.2.3. Intermède

Ce second postulat présente quelques difficultés.

En premier lieu, la forme d'une équation aux valeurs propres : $H\psi = E\psi$ n'est guère compréhensible pour un débutant. Pourquoi ne pas simplifier de part et d'autre par ψ et écrire $H = E$? La réponse est simple : **H** est un opérateur différentiel. La simplification ne serait pas plus légitime que de diviser par **x** les deux termes de la dérivée :

$$\frac{d}{dx}x^2 = 2x$$

ce qui entraînerait le résultat évidemment faux que $1 = 2$.

Une autre difficulté se trouve dans l'association

de l'impulsion $p_x = mv_x$ à son opérateur différentiel $\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}$.

Pédagogiquement, il s'agit d'un problème intéressant. Il n'y a en effet pas de démonstration de ce point, comme il n'y en a pas pour la loi de NEWTON :

$$F = ma$$

La relation de DE BROGLIE en donne cependant une justification.

La combinaison des relations de PLANCK et d'EINSTEIN a établi la valeur de la longueur de l'onde associée à un photon :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = mc^2 \qquad \text{soit} : \quad \lambda = \frac{h}{mc}$$

DE BROGLIE a étendu la relation à toute particule :

$$\lambda = \frac{h}{m\nu} = \frac{h}{p}$$

Tenant compte de cette relation et de l'équation d'une onde, on établit :

$$\psi(x,t) = Ae^{2\pi i\left(\frac{x}{\lambda}-\frac{t}{T}\right)}$$

$$\frac{d\psi}{dx} = Ae^{2\pi i\left(\frac{x}{\lambda}-\frac{t}{T}\right)}\frac{2\pi i}{\lambda} = \frac{2\pi i}{\lambda}\psi = \frac{1}{\lambda}2\pi i\psi = \frac{p}{h}2\pi i\psi$$

$$p\psi = \frac{h}{2\pi i}\frac{d\psi}{dx}$$

Dès lors, l'opérateur associé à une composante de **p** peut être assimilé à :

$$p_x = m\nu_x = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}$$

2.2.4. Troisième postulat : Les grandeurs observables expérimentales

Les seules valeurs que l'on puisse observer pour une variable dynamique sont les valeurs propres (**a**) de l'équation :

$$A\psi = a\psi$$

où **A** est l'opérateur associé à la variable dynamique construit suivant les règles du paragraphe précédent. Si la fonction d'onde, **ψ**, n'est pas fonction propre de l'opérateur **A**, la valeur moyenne de la propriété est :

$$a = \langle \psi | A | \psi \rangle$$

DAUDEL dira à ce sujet : "*Nous observons que toute mesure de la grandeur coïncide avec une des valeurs propres de l'opérateur associé. Ce procédé a été élevé au niveau d'un principe : le principe de quantification ou premier principe de la mécanique ondulatoire. Selon ce principe, à toute grandeur est associé un opérateur (...) et l'on postule que le résultat d'une mesure de la*

grandeur considérée ne peut être autre chose qu'une des valeurs propres de l'opérateur associé" (DAUDEL, op. cit., p. 16).

Une excellente technique pour faciliter la digestion de ces trois concepts difficiles est de résoudre complètement un problème simple exactement soluble. C'est le cas du mouvement d'une particule libre enfermée dans une boîte unidimensionnelle.

En mécanique classique, le problème est simple. Si la particule est libre, elle ne connaît aucun potentiel, ni de répulsion, ni d'attraction. Son énergie est uniquement cinétique et est déterminée univoquement par la vitesse de la particule suivant la relation habituelle :

$$E = \frac{mv^2}{2}.$$

Toutes les énergies sont permises entre zéro et l'infini ou, plus exactement, entre zéro et $\frac{mc^2}{2}$.

La situation est plus complexe en mécanique quantique.

2.3. Quelques solutions rigoureuses de l'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger n'est rigoureusement soluble que dans quelques cas simples parmi lesquels nous choisirons la particule enfermée dans une boîte, l'oscillateur harmonique et l'atome d'hydrogène.

2.3.1. Un système modèle simple : la particule dans une boîte

Appliquons les idées de la mécanique ondulatoire à l'étude du mouvement d'une particule de masse **m** que l'on oblige à rester sur un segment de droite de longueur **L**. Cette particule est libre. Elle évoluera ainsi dans un potentiel nul où aucune position de l'espace n'est privilégiée ou défavorisée.

L'équation de Schrödinger sera dans ces conditions :

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x)$$

Les solutions générales de cette équation différentielle du deuxième ordre sont rigoureusement

$$y(x) = A\sin kx + B\cos kx$$

$$\text{avec} \qquad k^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2}E$$

où toutes les quantités sont positives, l'énergie cinétique d'une particule étant par définition positive.

Puisque la fonction d'onde est continue et la particule forcée de rester à l'intérieur du segment de droite, on écrit les deux conditions particulières :

$$\psi(0) = 0 \qquad\qquad \psi(L) = 0$$

qui permettent de fixer **B** et **k** :

$$\psi(0) = A\sin(0) + B\cos(0) = 0 \qquad \rightarrow \quad B = 0$$
$$\psi(L) = A\sin(kL) = 0 \qquad \rightarrow \quad kL = n\pi$$

Le paramètre **k** ne présente ainsi que des valeurs discrètes $k = \frac{n\pi}{L}$

En conséquence, toutes les énergies ne sont plus permises et seules existent les valeurs quantifiées :

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}$$

associées aux fonctions d'onde

$$\psi_n(x) = A\sin\frac{n\pi x}{L}$$

La valeur **n = 0** qui donnerait une fonction d'onde nulle et donc impossible à normaliser doit être écartée. Il en résulte que la particule enfermée dans la boîte aura toujours une énergie cinétique et donc une vitesse différentes de zéro.

On reviendra sur cette question, conséquence du principe d'incertitude, à la fin de ce paragraphe.

La constante **A** est fixée par la condition de normalisation. En effet, le carré de la fonction d'onde en un point de l'espace décrit la densité de probabilité de trouver la particule en ce point. La somme des densités partielles sur l'ensemble de la boîte doit donc correspondre à une probabilité égale à l'unité.

$$\int_0^L \psi_n{}^2(x)\,dx = A^2\int_0^L \sin^2\frac{n\pi x}{L}\,dx = A^2\frac{L}{2} = 1$$

Les fonctions d'onde normalisées sont dans ces conditions :

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{n\pi x}{L}$$

Les fonctions d'onde sont représentées dans la Figure 1. Le diagramme juxtapose la dépendance des fonctions d'onde vis-à-vis de la position spatiale aux niveaux discrets d'énergie.

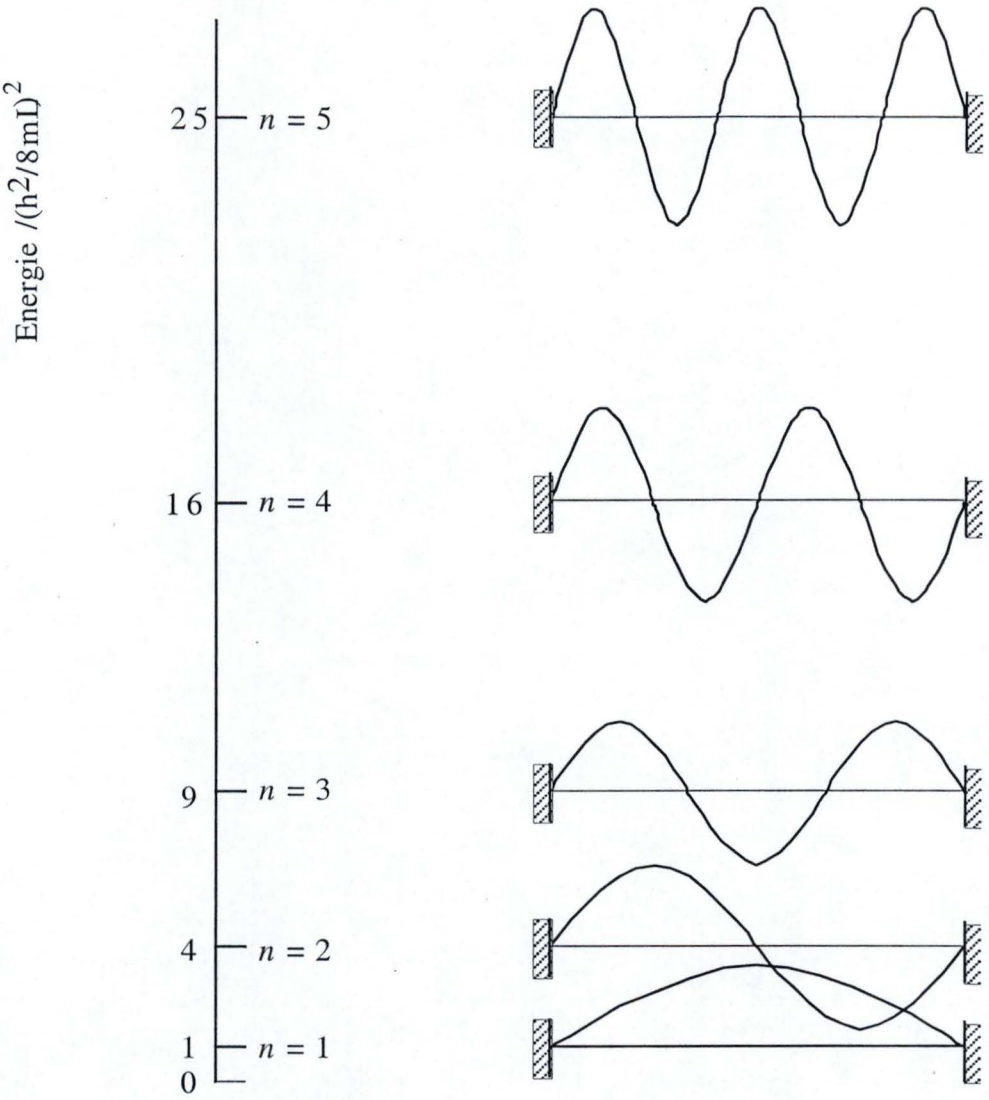


FIGURE 1 : les niveaux d'énergie permis et les fonctions d'onde correspondantes pour une particule dans une boite à une dimension

Remarquons le résultat curieux. En mécanique ondulatoire, une particule même libre n'a pas la même probabilité de se trouver à n'importe quelle position du segment de droite, vu la dépendance sinusoïdale de la fonction d'onde vis-à-vis de la position. Dans l'état fondamental, elle occupera de préférence le centre de la boîte.

La vitesse de la particule s'obtient, en principe, par la solution de l'équation

$$V\psi(x) = v\psi(x)$$

D'après nos règles,

à la variable dynamique-vitesse $V_x = \frac{p_x}{m}$ est associé l'opérateur $\frac{h}{2\pi i m}\frac{d}{dx}$

Mais $\psi(x)$ n'est pas une fonction propre de l'opérateur-vitesse :

$$\frac{h}{2\pi i m}\frac{d}{dx}\psi_n(x) = \frac{h}{2\pi i m}\frac{d}{dx}\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{n\pi x}{L}$$

$$= \frac{h}{2\pi i m}\frac{n\pi}{L}\sqrt{\frac{2}{L}}\cos\frac{n\pi x}{L} \neq v\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{n\pi x}{L}$$

On ne peut donc, d'après le troisième postulat, déterminer que la valeur moyenne de la vitesse :

$$v = \int_0^L \psi_n(x) V \psi_n(x) dx = C^{ste}\int_0^L \sin\frac{n\pi x}{L}\cos\frac{n\pi x}{L}dx = 0$$

Par contre, les fonctions d'onde $\psi_n(x)$ sont des fonctions propres de l'opérateur-vitesse quadratique :

$$V_x^2 = V_x \bullet V_x = \frac{h}{2\pi i m}\frac{d}{dx}\bullet\frac{h}{2\pi i m}\frac{d}{dx} = -\frac{h^2}{4\pi^2 m^2}\frac{d^2}{dx^2}$$

En effet :

$$V_x^2\psi_n(x) = -\frac{h^2}{4\pi^2 m^2}\frac{d^2}{dx^2}\psi_n(x) = -\frac{h^2}{4\pi^2 m^2}\frac{d^2}{dx^2}\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{n\pi x}{L}$$

$$= \frac{h^2 n^2}{4m^2 L^2}\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{n\pi x}{L}$$

La valeur observable de la vitesse quadratique est donc :

$$v_x^2 = \frac{h^2 n^2}{4m^2 L^2}$$

$$v_x = \pm\frac{hn}{2mL} \qquad |v_x| = \frac{hn}{2mL}$$

La particule évolue donc de gauche à droite ou de droite à gauche avec la même vitesse absolue. Ceci explique le résultat précédent où la vitesse moyenne obtenue était nulle.

Ces résultats sont en accord avec le principe d'incertitude d'HEISENBERG. En effet, l'incertitude sur la position de la particule est égale à la longueur de la boîte puisqu'on ne peut préciser la position absolue

$$\Delta x = L$$

D'autre part, l'incertitude sur la quantité de mouvement est égale à $2m|v_x|$, puisqu'on ne peut préciser si la particule évolue de gauche à droite ($p_x = +m|v_x|$) ou de droite à gauche ($p_x = -m|v_x|$)

$$\Delta p_x = 2m|v_x| = \frac{h}{L}$$

soit :

$$\Delta p_x \times \Delta x = \frac{h}{L} \times L \approx h$$

Remarquons enfin que, pour un objet macroscopique, l'espacement entre les niveaux énergétiques est tellement réduit qu'il apparaît continu.

Reprenant l'exemple du professeur de **100** kg évoluant pour donner cours sur une distance de **10** m

$$\frac{h^2}{8mL^2} = \frac{\left(6{,}6.10^{-34}\right)^2}{8 \times 100 \times 10^2} \approx 10^{-72}\,\text{J} \approx 10^{-53}\,\text{eV}$$

L'énergie thermique à température ordinaire ($kT = 0{,}025\,\text{V}$) excite donc le système dans des niveaux quantiques élevés.

Dans le cas d'une particule élémentaire, l'espacement devient très important et le spectre énergétique est discret.

Pour un électron ($m = 9{,}1.10^{-31}\,\text{kg}$) confiné dans un espace atomique ($L \approx 1\,\text{n} \approx 10^{-10}\,\text{m}$), on obtient :

$$\frac{h^2}{8mL^2} = \frac{\left(6{,}6.10^{-34}\right)^2}{8 \times 9{,}1.10^{-31} \times \left(10^{-10}\right)^2} \approx 10^{-19}\,\text{J} \approx 1\,\text{eV}$$

Les premières excitations électroniques dans les atomes et les molécules sont de l'ordre de **1** eV.

Le modèle de l'électron libre, s'il apparaît "académique" à première vue, présente l'avantage d'illustrer de façon simple les postulats de la mécanique ondulatoire. De plus, dans son extension aux trois dimensions de l'espace, il est à la base de la théorie statistique moderne des gaz atomiques et moléculaires et de la théorie électronique des solides.

2.3.2. L'oscillateur harmonique

Le modèle de l'oscillateur harmonique sert à décrire le mouvement d'une particule soumise à une force de rappel linéaire. Il est utile pour décrire les mouvements de vibration nucléaire dans les molécules polyatomiques.

Suivant les concepts de la physique classique, une force linéaire $\propto -kx$ correspond à un potentiel harmonique $\propto \frac{1}{2}kx^2$.

L'équation de SCHRÖDINGER s'exprimera :

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\psi(x) = E\psi(x)$$

Les fonctions d'onde ψ, fonctions propres de l'équation précédente, sont des produits de fonction gaussiennes et de polynômes d'HERMITE :

$$\psi_n(x) \approx e^{\frac{-\alpha x^2}{2}} H_n\left(\sqrt{\alpha}x\right)$$

avec $\alpha = \dfrac{4\pi^2 m \nu_0}{h}$ et $\nu_0^{\,2} = \dfrac{k}{4\pi^2 m}$

$$H_0(\xi) = 1$$
$$H_1(\xi) = 2\xi$$
$$H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2$$
$$H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi$$

Les énergies (valeurs propres) correspondent à des niveaux équidistants :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu_0$$

Les fonctions d'onde et les énergies sont représentées dans la figure **2** en parallèle avec les solutions de la méthode de l'électron libre. Malgré la différence dans le potentiel auquel est soumise la particule, on observe une similitude dans la forme des fonctions d'onde.

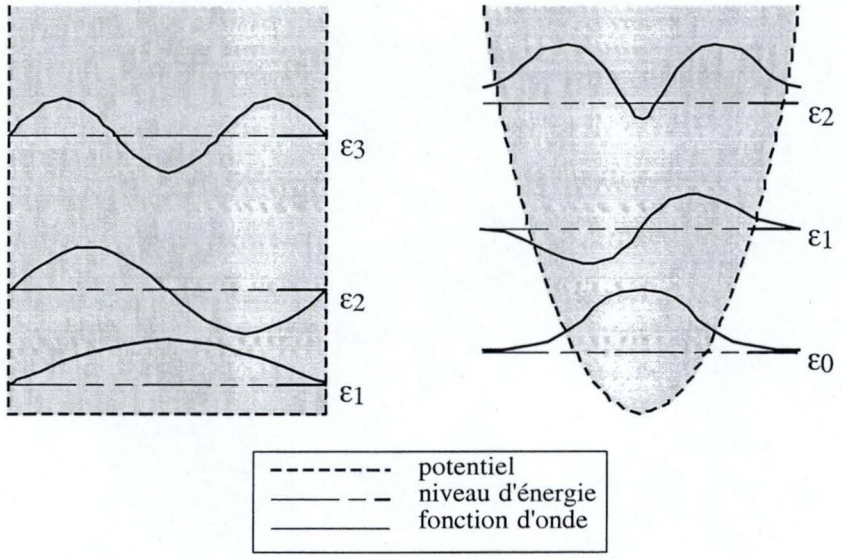


FIGURE 2 : les niveaux d'énergie permis et les fonctions d'onde correspondantes pour une particule dans une boite à une dimension et pour l'oscillateur harmonique à une dimension.

Remarquons également que dans ces deux applications à des systèmes ***unidimensionnels***, ***un*** seul nombre quantique est introduit par la résolution analytique de l'équation de SCHRÖDINGER.

2.3.3. L'atome d'hydrogène en mécanique quantique

Un atome d'hydrogène est constitué d'un électron en attraction électrostatique avec un proton de charge **+ Ze**. Dans le cas de l'atome d'hydrogène, **Z** est égal à **1**. L'équation de SCHRÖDINGER, écrite en coordonnées sphériques est à ce moment :

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2_{r,\theta,\phi} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r}\right)\psi(r,\theta,\phi) = E\psi(r,\theta,\phi)$$

La solution détaillée de l'équation de SCHRÖDINGER fournit, dans la limite de précision des données expérimentales actuellement connues, la solution complète et exacte du problème.

Les solutions tridimensionnelles sont définies par trois nombres quantiques, n, ℓ, m. Elles sont des produits de polynômes de LAGUERRE $R_{n\ell}$ et d'harmoniques sphériques $Y_{\ell m}$.

Les nombres quantiques n, ℓ, m sont respectivement dénommés *nombre quantique principal*, *nombre quantique azimutal* et *nombre quantique magnétique*, d'après les équations aux valeurs propres où ils interviennent :

n	nombre quantique principal	Énergie
	$H\psi_{n\ell m} = -\frac{RZ^2}{n^2}\psi_{n\ell m}$	
ℓ	nombre quantique azimutal	Moment angulaire
	$L^2\psi_{n\ell m} = \ell(\ell+1)\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2\psi_{n\ell m}$	
m	nombre quantique magnétique	Projection du moment angulaire
	$L_z\psi_{n\ell m} = m\frac{h}{2\pi}\psi_{n\ell m}$	

La constante **R** qui définit les valeurs de l'énergie est appelée constante de RYDBERG et prend la valeur de **13,6** eV.

La résolution mathématique de l'équation de SCHRÖDINGER montre, de plus, les domaines de variation des nombres quantiques :

$$1 \leq n \leq \infty$$
$$0 \leq \ell \leq n-1$$
$$-\ell \leq m \leq +\ell$$

En désignant un état par son nombre principal et par une lettre représentant le nombre azimutal ($s = 0$; $p = 1$; $d = 2$; ....), on obtient les formes suivantes pour les orbitales si **r** est exprimé en unités atomiques (1 u.a. = 0,529 n) :

$$1s = \psi_{100} = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} e^{-Zr}$$

$$2s = \psi_{200} = \sqrt{\frac{Z^3}{32\pi}} (2 - Zr) e^{-\frac{Zr}{2}}$$

$$2p \left(\text{par exemple } \psi_{210}\right) = \sqrt{\frac{Z^3}{32\pi}} Zr e^{-\frac{Zr}{2}} \cos\theta$$

Les résultats énergétiques permettent de calculer le premier potentiel d'ionisation de l'atome d'hydrogène correspondant à la réaction :

$$H \rightarrow H^+ + e^-$$

Il est la différence entre l'état de référence d'énergie **0**, de l'électron et du proton au repos et séparés et l'état fondamental de l'atome ($E_1 = -R$). La valeur calculée (**13,6** eV) est en parfait accord avec la mesure expérimentale.

Signalons également que, d'après la formule énergétique et contrairement aux atomes polyélectroniques, les niveaux de même nombre quantique ont la même énergie. Les niveaux **2s** et **2p** sont dès lors dégénérés, ainsi que **3s**, **3p** et **3d** ou **4s**, **4p**, **4d** et **4f**.

L'allure de la partie radiale des fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène est susceptible de diverses représentations.

Soit le cas de la fonction de l'état fondamental **1s** de l'atome d'hydrogène. La fonction **1s** est indépendante des composantes angulaires (**θ,ϕ**). Elle ne varie qu'en fonction de la variable radiale (**r**). Elle a donc une symétrie ***sphérique***. Sa dépendance mathématique est celle d'une décroissance exponentielle en fonction de la variable (**r**), distance qui sépare l'électron du proton :

$$1s(r) = N e^{-\frac{r}{a_0}}$$

a_0 est une unité de longueur qui ressort de l'analyse mathématique du problème. Elle est un produit de constantes universelles et a les dimensions d'une longueur. Explicitement, on a :

$$a_0 = \frac{h^2}{\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} 4\pi^2 m e^2} = 0{,}529.10^{-10}\,\text{m} = 0{,}529\,\text{n}$$

La présence de **a_0** dans l'exponentielle est indispensable ; car l'argument d'une exponentielle doit être un nombre sans dimensions : on parle de l'exponentielle de **2**, de l'exponentielle de **π**, jamais de l'exponentielle d'une pomme, d'un mètre, d'un kWH ou d'un FB.

Quelques remarques pour comprendre la suite :

- Les postulats de la mécanique quantique établissent que la fonction d'onde n'a en elle-même aucune signification physique. Son carré représente, par contre, la *densité de probabilité*, c'est-à-dire *la probabilité de trouver l'électron par unité de volume*. Cette densité de probabilité a

donc pour unité physique l'inverse d'un volume ($\mathbf{L^{-3}}$), soit un nombre sans dimensions divisé par un volume. La dimension de la fonction d'onde est donc la racine carrée de l'inverse d'un volume ($\mathbf{L^{-3/2}}$). Une telle dimension ne correspond à aucune observable physique et n'a donc aucune signification physique.

Une analogie éclairera ce point. Le carré d'une longueur (**L**) est une surface ($\mathbf{L^2}$) ; son cube est un volume ($\mathbf{L^3}$). La racine carrée d'une surface ou la racine cubique d'un volume sont des longueurs :

$$\left(L^2\right)^{\frac{1}{2}} = L \qquad\qquad \left(L^3\right)^{\frac{1}{3}} = L$$

L'une et l'autre ont une signification physique ; mais aucune représentation physique n'est possible pour la racine carrée d'un volume :

$$\left(L^3\right)^{\frac{1}{2}} = L^{\frac{3}{2}}$$

• La signification physique du carré de la fonction d'onde permet de préciser la constante de proportionnalité **N**. Elle est en effet définie par le fait que l'intégrale sur l'ensemble du volume, du carré de la fonction d'onde doit donner le nombre d'électrons total, soit **1** électron.

$$\int_0^\infty 1s^2(r)\,dv = \int_0^\infty 1s^2(r)\,4\pi r^2 dr = 4\pi N^2 \int_0^\infty r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr = 1$$

Le calcul différentiel établit que :

$$x^2 e^{ax}\,dx = \frac{1}{a^3} d\left[e^{ax}\left(a^2x^2 - 2ax + 2\right)\right]$$

Cette relation appliquée au problème présent donne :

$$4\pi N^2 \int_0^\infty r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr = -\pi N^2 a_0{}^3 \int_0^\infty d\left[e^{-\frac{2r}{a_0}}\left(\frac{2r^2}{a_0{}^2} + \frac{2r}{a_0} + 1\right)\right] = \pi N^2 a_0{}^3 = 1$$

On en tire :

$$N^2 = \frac{1}{\pi a_0{}^3} \qquad \text{soit :} \quad N = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0{}^3}}$$

La forme explicite de la fonction d'onde **1s** de l'atome d'hydrogène est donc :

$$1s(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0{}^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

Cette expression permet d'interpréter les différentes représentations graphiques de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène :

1. Représentation de la fonction 1s par une exponentielle décroissante

Il s'agit de tracer la fonction $1s(r) = f(r)$. Explicitement, c'est la fonction définie précédemment :

$$1s(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^{\,3}}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

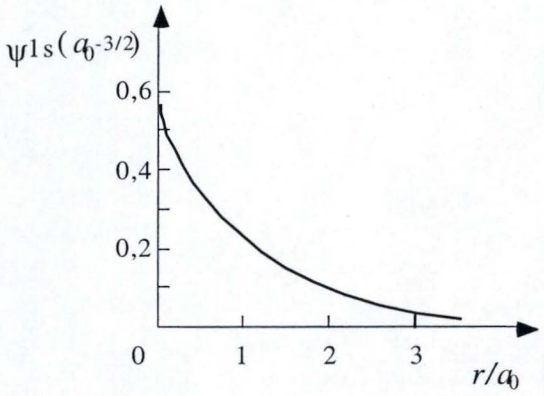


FIGURE 3 : Fonction d'onde de l'état **1s** de l'atome d'hydrogène.

2. Représentation de la densité de probabilité par volume unitaire par une exponentielle décroissante

Il s'agit de tracer la fonction $\frac{dP}{dV} = 1s^2(r) = f(r)$.

Explicitement, c'est la fonction :

$$\frac{dP}{dV} = 1s^2(r) = \frac{1}{\pi a_0^{\,3}} e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

C'est une fonction qui décroît exponentiellement deux fois plus rapidement que la précédente. Il s'ensuit que la densité de probabilité, probabilité **par unité de volume**, de l'électron est maximale sur le noyau.

La représentation la plus parlante de cette réalité est une "pseudo-image photographique" où plus la densité de présence de l'électron est grande, plus la "pellicule photographique" sera impressionnée.

[voir fig. 4 (c)]

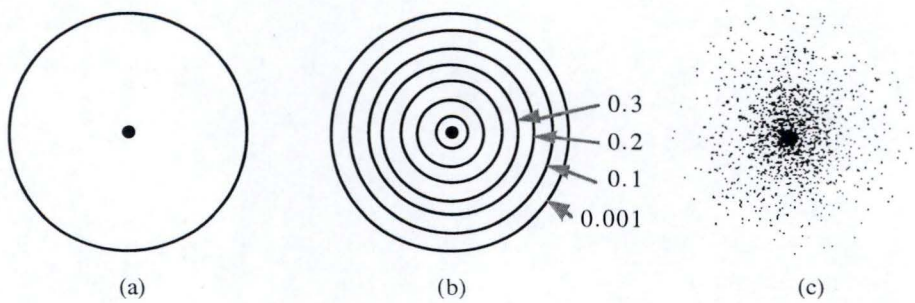


FIGURE 4 : Représentations de l'état 1s de l'atome d'hydrogène
(a) sphère à l'intérieur de laquelle on convient d'une grande probabilité de trouver l'électron
(b) courbes d'isovaleurs de la fonction d'onde
(c) pseudo « photographie » de la densité électronique

3. Représentation des lieux d'isovaleurs de la fonction d'onde (1s) ou d'isovaleurs de la probabilité de présence ($1s^2$)

Puisque la fonction **1s** possède une symétrie sphérique, ces lieux d'isovaleurs de la fonction d'onde ou de la probabilité de présence par volume unitaire sont situés sur une sphère. [voir fig. 4(b)]

Ainsi, compte tenu des formes analytique de **1s** et de $\mathbf{1s^2}$:

$$1s(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi\, a_0^{\,3}}} e^{-\frac{r}{a_0}} \qquad 1s^2(r) = \frac{1}{\pi\, a_0^{\,3}} e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

la sphère de rayon **r = 1** unité atomique **= 0.529** Å correspond au lieu d'isovaleur de la fonction d'onde égale à :

$$1s(r = a_0) = \frac{1}{\sqrt{\pi\, a_0^{\,3}}} e^{-\frac{a_0}{a_0}} = \frac{1}{\sqrt{\pi\, a_0^{\,3}}} e^{-1}$$

et au lieu d'isovaleur de la probabilité de présence par volume unitaire égale à :

$$1s^2(r = a_0) = \frac{1}{\pi\, a_0^{\,3}} e^{-\frac{2a_0}{a_0}} = \frac{1}{\pi\, a_0^{\,3}} e^{-2}$$

tandis que la sphère de rayon **r = 2** u.a = **1.058** Å correspond au lieu d'isovaleur de la fonction d'onde égale à :

$$1s(r = 2a_0) = \frac{1}{\sqrt{\pi\, a_0^{\,3}}} e^{-\frac{2a_0}{a_0}} = \frac{1}{\sqrt{\pi\, a_0^{\,3}}} e^{-2}$$

et au lieu d'isovaleur de la probabilité de présence par volume unitaire égale à :

$$1s^2(r = 2a_0) = \frac{1}{\pi\, a_0^{\,3}} e^{-\frac{4a_0}{a_0}} = \frac{1}{\pi\, a_0^{\,3}} e^{-4}$$

4. Représentation schématique par un volume sphérique.

Cette représentation très schématique représente une sphère d'un rayon **R** telle que, à l'intérieur de cette sphère, on ait une grande probabilité (non précisée, de l'ordre de **90**, **95** ou **99** %) de rencontrer l'électron :

$$0{,}90\ \left(\text{ou } 0{,}95 \text{ ou } 0{,}99\right) = \int_0^R 1s^2(r)\,dV$$

$$\int_0^R 1s^2(r)\,4\pi r^2\,dr = \frac{4}{a_0{}^3}\int_0^R r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}}\,dr$$

[voir fig.4(a)]

5. Représentation de la densité radiale.

Une dernière représentation plus ambiguë repose sur la volonté de vouloir retrouver à partir du modèle exact de la mécanique quantique une conclusion vraiment erronée du modèle incomplet de BOHR. Elle souhaite montrer que l'on peut retrouver, malgré les conclusions précédentes, un certain type de densité électronique qui serait nulle à la position du noyau et aurait un maximum sur le rayon de la première orbite de BOHR ($\mathbf{a_0}$).

Ceci est mathématiquement réalisable en remplaçant la notion de densité de probabilité **$P_V(r)$ par unité de volume** par une densité de probabilité radiale **par unité de longueur $P_r(r)$**.

Cette opération peut se faire en remplaçant la détermination d'un nombre d'électron **par volume unitaire** par la détermination d'une nombre d'électron **à l'intérieur du volume d'une couche sphérique de surface intérieure égale à $4\pi r^2$ et d'épaisseur dr** :

$$P_V(r) = \frac{dP}{dV} = 1s^2(r) = \frac{1}{\pi a_0{}^3}e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

$$= \frac{dP}{4\pi r^2 dr} = \frac{1}{4\pi r^2}\frac{dP}{dr} = \frac{1}{4\pi r^2}P_r(r)$$

d'où

$$P_r(r) = 4\pi r^2 P_V(r) = 4\pi r^2 \frac{1}{\pi a_0{}^3}e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

$$= \frac{4}{a_0{}^3}r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

La fonction $P_r(r) \propto r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}}$ possède les faux avantages recherchés. Elle est nulle à l'origine, passe par un maximum à la valeur de $\mathbf{a_0}$ et décroît ensuite pour tendre vers zéro.

Il faut cependant noter que si remplacer la probabilité par unité de volume par une probabilité radiale est une opération mathématique justifiée, cette opération n'est jamais réalisée dans notre comportement physique habituel. Il faudrait, en effet, que dans n'importe quelle situation notre oeil localise pour tout point, l'enveloppe sphérique de tous les points qui, dans les trois dimensions de l'espace, correspondent à cette distance et procède ensuite à l'intégration sur ces différents points. Les pigeons sont les seuls à réaliser cette intégration, dit-on parfois!

Intermède I

Le principe d'incertitude comme outil de compréhension de systèmes simples : l'exemple de l'atome d'hydrogène

Une approche simple de la stabilité de l'atome d'hydrogène est fournie par le principe d'HEISENBERG.

Si l'électron est confiné dans une sphère de rayon **r**, nous connaissons sa position avec une incertitude :

$$\Delta x = r$$

et, suivant Heisenberg, la vitesse de l'électron sera dans les limites :

$$\Delta p_x = \frac{h}{2\pi r}$$

Si on rétrécit la sphère, le rayon **r** diminue et entraîne comme conséquences que les énergies potentielle (**V**) et cinétique (**T**) deviennent respectivement plus négatives et plus positives :

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = -\frac{e^2}{r} \qquad T = \frac{h^2}{8\pi^2 m r^2}$$

Comme le montre la figure 5, il en résulte un confinement idéal de l'électron pour lequel l'énergie totale du système est minimale :

$$E = T + V = \frac{h^2}{8\pi^2 m r^2} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

Ce confinement optimal ($\mathbf{r_m}$) est justement celui du rayon de la première orbite atomique de BOHR ($\mathbf{a_0}$), comme on s'en convainc aisément par annulant la dérivée de l'énergie par rapport à **r** :

$$\frac{dE}{dr} = (-2)\frac{h^2}{8\pi^2 m r^3} - (-1)\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = 0$$

d'où

$$r_m = \frac{h^2(4\pi\varepsilon_0)}{4\pi^2 m e^2} = \frac{(4\pi\varepsilon_0)\hbar^2}{m e^2} \qquad \left(\hbar = \frac{h}{2\pi}\right)$$

$$= 0{,}529177249.10^{-10}\ \text{m} = a_0$$

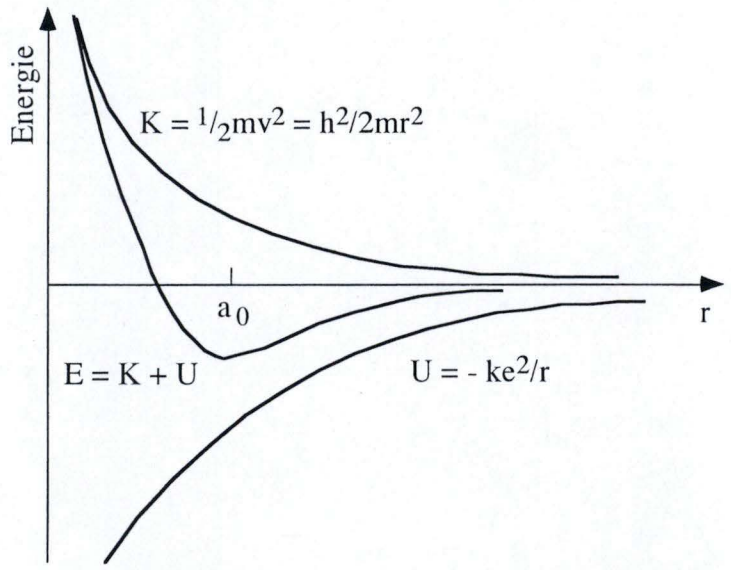


FIGURE 5 : Énergie cinétique (**K**) d'après le principe d'incertitude, énergie potentielle **U** et énergie totale **E**, dont le minimum définit les "dimensions" de l'atome : $\mathbf{a_0 = 0,529}$ Å

Le principe d'incertitude impose un accroissement de l'énergie cinétique lorsque la précision relative à la position augmente.

$$E = \frac{1}{2}\frac{me^4}{\left(4\pi\varepsilon_0\right)^2\hbar^2} - \frac{me^4}{\left(4\pi\varepsilon_0\right)^2\hbar^2}$$

$$= -\frac{1}{2}\frac{me^4}{\left(4\pi\varepsilon_0\right)^2\hbar^2} = -\frac{1}{2}E_A = -1\,\boldsymbol{R}_\infty$$

La même approche est à la base d'un article de N. Colin BAIRD sur le sujet "*The chemical bond revisited*", J.Chem.Educ. **63**, 660 (1986). Cette dernière approche a l'avantage de faire intervenir des intégrales, valeurs moyennes de distribution. Elle raccorde ainsi le concept simple d'incertitude à la représentation en fonctions d'onde que nous évoquerons plus loin.

Le principe d'incertitude d'HEISENBERG entraîne la négation de la notion de trajectoire, connaissance simultanée de l'impulsion et de la position et l'abandon du concept fort critiquable d'orbite. Il s'agit d'une amélioration. Introduire le principe d'incertitude est une meilleure approche que décrire l'atome de BOHR, car il souffre de deux lacunes importantes.

Son avantage est certainement d'utiliser des concepts électrostatiques classiques pour permettre une déduction des quantités énergétiques caractéristiques de l'atome d'hydrogène ; mais c'est au prix de l'introduction artificielle de la quantification de la quantité de mouvement, trop souvent justifiée par le diagramme représenté dans la figure 6.

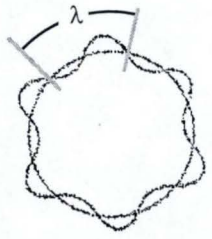


FIGURE 6 : Représentation « dangereuse » d'une « fonction d'onde » de l'atome d'hydrogène dans l'état **1s**.

Le prix payé est important. On comprend parfois difficilement pourquoi l'électron ne rayonne pas de l'énergie bien qu'il subisse une accélération dans son mouvement orbital et ne retombe pas sur le noyau, seule situation classique stable comme nous l'avons déjà dit. La mécanique ondulatoire sera erronément assimilée à ce comportement oscillatoire de l'électron sur son orbite trop similaire à celui d'un canard sur un étang. Plus grave, l'idée du mouvement orbital reste ancrée et il importe de modifier le raisonnement intuitif pour faire admettre la réalité physique: l'électron a une densité électronique maximale à la position nucléaire comme le montre la figure 4 et le paragraphe suivant.

Intermède II

Les descriptions de Bohr et de la mécanique ondulatoire ne conduisent pas à la même image géométrique.

Si l'image d'une densité électronique maximale sur le noyau apparaît curieuse en référence à l'atome de Bohr, elle est confirmée par les faits expérimentaux.

Ainsi, les déterminations de densités électroniques par les méthodes de radiocristallographie montrent une présence électronique maximale aux positions nucléaires.

Les réactions nucléaires de capture électronique apportent une autre confirmation de la validité de la mécanique ondulatoire. Si l'électron approche le proton, il peut se fusionner en entraînant la formation d'un neutron (**n**) et d'un neutrino (**ν**). Cette réaction, impossible dans le cas de l'atome d'hydrogène pour des raisons énergétiques, est observée dans le béryllium :

$$^{7}_{4}Be \rightarrow {}^{7}_{3}Li + \nu$$

En résonance paramagnétique électronique enfin, l'énergie d'interaction de contact de FERMI entre le spin électronique et le spin nucléaire dépend de la densité électronique $1s^2(0)$ à la position nucléaire :

$$-\left(\frac{2\mu_0}{3}\right)\left[\gamma_N \gamma_e \left|\Psi(0)\right|^2\right]$$

où μ_0 est le magnéton électronique ; γ_N et γ_e sont les rapports gyromagnétiques caractéristiques du noyau et de l'électron.

La mesure expérimentale et le résultat de mécanique ondulatoire sont en parfait accord.

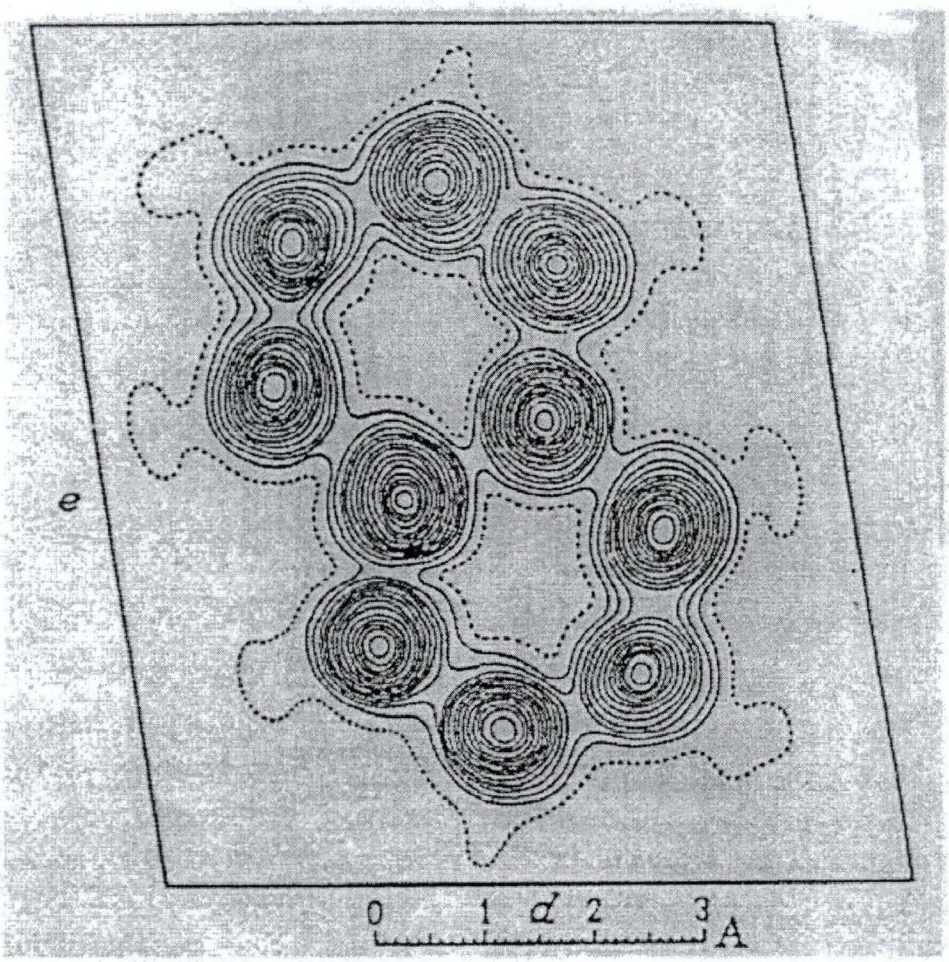


FIGURE 7 : Densité électronique obtenue comme transformée de Fourier des taches de diffraction de la molécule de naphtalène.

2.4. Le Système d' "unités" atomiques

L'écriture de beaucoup d'équations de la mécanique quantique se simplifie considérablement lorsque plusieurs quantités physiques qui y apparaissent sont écrites comme des combinaisons de constantes universelles. Ces combinaisons ne sont pas des "unités", d'où l'origine des guillemets dans le titre de ce paragraphe.

Dans le système que nous appellons donc "incorrectement" le système d'unités atomiques,

- une masse s'exprime comme un multiple de la masse de l'électron (**m**),
- une charge électrique comme un multiple de la charge élémentaire de l'électron (**e**),
- une longueur comme un multiple du rayon de la première orbite de BOHR ($\mathbf{a_0}$),
- une impulsion, soit une énergie multipliée par un temps, comme un multiple de $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

Comme le montre l'exemple ci-dessous, il est incorrect d'exprimer une quantité physique comme correspondant à autant d'unités atomiques (**u.a.**). L'unité spécifique doit être définie. Ainsi, dire que l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène est égale à **-0,5 u.a.** est plus correctement énoncé en disant qu'elle est égale à $\mathbf{-0,5\ E_h}$ ou $\mathbf{-1,0\ E_A}$.

La pratique s'est malgré tout imposée d'exprimer la valeur d'une propriété physique comme le rapport de la valeur réelle de la mesure à la valeur de l'unité atomique associée à cette quantité.

Dès lors, il est maintenant traditionnel d'exprimer

les distances en fonction de la quantité sans dimension : $\rho = \frac{r}{a_0}$

et les énergies en fonction d'une autre quantité sans dimension $\varepsilon = \frac{E}{E_h}$

Pour clarifier ces quelques indications, nous écrirons correctement l'équation de SCHRÖDINGER :

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla_r^2\Psi(r) - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0|r|}\Psi(r) = E\Psi(r)$$

Faisant appel au changement d'échelle (λ a les dimensions d'une longueur et ρ est une quantité sans dimension) :

$$r = \lambda r'$$

$$\Psi = Ne^{-\frac{r}{a_0}} = Ne^{-\frac{\lambda r'}{a_0}} = \Psi'(r')$$

On peut écrire tout aussi correctement :

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m\lambda^2}\nabla_{r'}{}^2\Psi' - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0\lambda|r'|}\Psi'$$

$$= -\frac{1}{2}\left[\frac{h^2}{4\pi^2 m\lambda^2}\right]\nabla_{r'}{}^2\psi' - \left[\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\lambda}\right]\frac{Z}{|r'|}\psi' = E\psi'$$

En choisissant l'égalité entre les deux termes entre crochets pour fixer le facteur d'échelle λ, on définit l' "unité" atomique de longueur ($\mathbf{a_0}$) et l' "unité" atomique d'énergie ($\mathbf{E_h}$) :

$$\frac{h^2}{4\pi^2 m\lambda^2} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\lambda}$$

$$\lambda = \left[\frac{4\pi\varepsilon_0 h^2}{4\pi^2 me^2}\right] = \left[\frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2}\right] = a_0$$

$$= 0{,}5292.10^{-10}\,\mathrm{m} = 0{,}05292\,\mathrm{nm} = 0{,}5292\,\mathrm{n}$$

$$E_h = \left[\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0}\right] = \left[\frac{h^2}{4\pi^2 m a_0{}^2}\right]$$

$$= \left[\frac{me^4}{4\varepsilon_0^2 h^2}\right] = \left[\frac{me^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2}\right]$$

$$= 4.3597\times10^{-18}\,J$$

L'unité atomique d'énergie correspond ainsi à l'énergie de répulsion de deux électrons situés à une distance d'une unité atomique (**0.529** Å)

Dans ces conditions, l'équation de Schrödinger se réduit à :

$$E_A\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{|r'|}\right]\psi = E\psi$$

ou en adoptant la convention que toutes les quantités sont exprimées en unités atomiques :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla'^2 - \frac{Z}{|r'|}\right]\psi' = \frac{E}{E_A}\psi' \quad \rightarrow \quad \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r}\right]\psi = \frac{E}{E_A}\psi = \varepsilon\psi$$

Quantité Physique	Nom de l'Unité	Symbole	Valeur
masse	masse de l'électron	$\mathbf{m_e}$	$9{,}109.10^{-31}\,\mathrm{kg}$
charge	charge élémentaire	**e**	$1{,}602.10^{-19}\,\mathrm{C}$
action	$\frac{\text{constante de Planck}}{2\pi}$	$\frac{h}{2\pi}$	$1{,}055.10^{-34}\,Js$
longueur	rayon de Bohr (**u.a.** de longueur)	$\mathbf{a_0}$	$\frac{4\pi\varepsilon_0 h^2}{4\pi^2 m_e e^2} = \frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$ $5{,}292.10^{-11}\,\mathrm{m}$
énergie	hartree	$\mathbf{E_h}$	$\frac{m_e e^4}{\left(4\pi\varepsilon_0\right)^2}\hbar^2 = \frac{m_e e^4}{4{\varepsilon_0}^2}h^2$ $4{,}360.10^{-18}\,\mathrm{J}$
temps	**u.a.** de temps	$\frac{h}{2\pi E_h}$	$\frac{\left(4\pi\varepsilon_0\right)^2\hbar^3}{m_e e^4}$ $2{,}4189.10^{-17}\,\mathrm{s}$
vitesse	**u.a.** de vitesse	$\frac{2\pi a_0 E_h}{h}$	αc $2{,}187691\,\mathrm{m\,s^{-1}}$
impulsion	**u.a.** d'impulsion	$\frac{h}{2\pi a_0}$	$1{,}993.10^{-24}\,\mathrm{kg\,m\,s^{-1}}$
Moment électrique dipolaire	**u.a.** de dipole électrique	$e a_0$	$8{,}478.10^{-30}\,Cm$
Moment magnétique dipolaire	**u.a.** de dipole magnétique	$\frac{eh}{2\pi m_e}$	$2\mu_B$ $1{,}855.10^{-23}\,JT^{-1}$
Polarisabilité électrique(α)		$e^2 {a_0}^2 {E_h}^{-1}$	$1{,}6488.10^{-41}\,\mathrm{C^2\,m^2\,J^{-1}}$ $0{,}14818.10^{-24}\,\mathrm{cm^3}$
Première hyperpolarisabilité électrique (β)		$e^3 {a_0}^3 {E_h}^{-2}$	$3{,}2064.10^{-53}\,C^3 m^3 J^{-2}$ $0{,}86392.10^{-32}\,cm^5\,esu^{-1}$
Seconde hyperpolarisabilité électrique (γ)		$e^3 {a_0}^3 {E_h}^{-3}$	$6{,}2354.10^{-65}\,\mathrm{C^4\,m^4\,J^{-3}}$ $0{,}50366.10^{-39}\,\mathrm{cm^7\,esu^{-2}}$
Champ électrique		$E_h e^{-1} {a_0}^{-1}$	$5{,}1422.10^{11}\,\mathrm{V\,m^{-1}}$

Certaines unités utilisées en pratique sont exactes (à la précision de détermination des constantes universelles). C'est le cas, par exemple, de l'électronvolt (eV) dont la valeur est $1.60218\ 10^{-19}$ J. D'autres unités sont obtenues par convention. C'est souvent le cas lors de transformations énergétiques en valeurs calorimétriques (J $\rightarrow$ kcal mol^{-1}). Ce facteur de transformation est fixé par convention : 1 cal = 4.184 J. Les unités atomiques que nous utiliserons ici sont respectivement 0.529 Å pour l'unité atomique de longueur et 27.211 eV pour l'unité atomique d'énergie. Le facteur de transformation de l'unité atomique d'énergie en kcal mol^{-1} est égal à 627.5095508 kcal mol^{-1} à partir des données :

1 kcal = 4184 J

1 eV = $1.60217733\ 10^{-19}$ J

1 eV $molécule^{-1}$ = 23.0605423 kcal mol^{-1}

NA = $6.0221367\ 10^{23}$ mol^{-1}

3. UNE SOLUTION APPROCHEE DE L'EQUATION DE SCHRÖDINGER DE L'ION MOLECULAIRE H_2^+: L'APPROXIMATION LCAO

3.1. INTRODUCTION

La molécule-ion H_2^+ est constituée de deux protons de masse **M** et d'un électron de masse **m**.

Si R désigne la distance internucléaire et $r_a = |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|$ et $r_b = |\mathbf{r} - \mathbf{R}_B|$ les distances entre l'électron et les proton **a** et **b**, on obtient l'équation de SCHRÖDINGER, exprimée ici en unités atomiques :

$$\left[-\frac{1}{2M}\nabla_a^2 - \frac{1}{2M}\nabla_b^2 - \frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}\right]\psi(\underline{A},\underline{B},\mathbf{r}) = E\psi(\underline{A},\underline{B},\mathbf{r})$$

On y reconnaît :

- les termes cinétiques relatifs aux deux noyaux : $-\frac{1}{2}\nabla_a^2$ et $-\frac{1}{2}\nabla_b^2$,
- les attractions noyaux-électron : $-\frac{1}{r_a}$ *et* $-\frac{1}{r_b}$,
- la répulsion nucléaire : $+\frac{1}{R}$

L'équation précédente décrit un problème à trois corps. Il est insoluble en termes de solutions analytiques simples. On évite la difficulté par l'approximation de BORN et OPPENHEIMER. Beaucoup y voient une des limitations de la chimie quantique. Cette impossibilité de résoudre le fameux problème à trois corps est également fondamentale en mécanique classique. Des solutions approchées mais étonnamment précises ont cependant été élaborées dans des problèmes spécifiques. L'exemple le plus frappant en est peut-être celui de la *terre* (I), la *lune* (II) et *Appolo XI* (III), pour lequel, en juillet 1969, les ordinateurs modernes ont permis des approximations d'une précision jamais égalée. Cette quête de solutions théoriquement approchées, mais numériquement précises est une des missions de la chimie quantique moderne.

3.2. L'APPROXIMATION DE BORN ET OPPENHEIMER : UNE PRESENTATION ELEMENTAIRE

L'approximation de Born et Oppenheimer repose sur la constatation que le facteur $\frac{1}{M}$ est toujours beaucoup plus petit que $\frac{1}{m}$. Dans ces conditions, les noyaux sont plus localisés que les électrons et, à la limite, fixés dans des positions nucléaires déterminées. Dans cette optique, on étudie le mouvement des électrons dans le champ de noyaux fixes. Mathématiquement, on néglige les opérateurs cinétiques relatifs aux noyaux et on considère constant le terme de répulsion nucléaire; l'équation de Schrödinger devient :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b}\right]\psi(\mathbf{R},\mathbf{r}) = \left[E - \frac{1}{R}\right]\psi(\mathbf{R},\mathbf{r}) = E_e(\mathbf{R})\,\psi(\mathbf{R},\mathbf{r})$$

L'énergie totale et la fonction d'onde dépendent de la distance internucléaire R. Par utilisation de fonctions elliptiques, BURRAU a obtenu des solutions rigoureuses de cette équation. Les solutions présentent l'allure de la figure 8. L'énergie de l'état fondamental du modèle passe par un minimum pour une distance internucléaire égale à **1,06** Å. L'énergie électronique de dissociation, énergie requise pour dissocier la molécule-ion H_2^+ en H• et H^+ est de **2,7773** eV en accord avec l'expérience si on tient compte de l'énergie de vibration résiduelle au zéro absolu : $0{,}14\,\text{eV}$ pour H_2^+.

Cette méthode ne s'applique facilement qu'à la molécule H_2^+. Les chimistes théoriciens ont dès lors proposé une méthode d'approximation qui consiste à développer les fonctions moléculaires en termes de bases atomiques. Il s'agit de l'approximation **L.C.A.O.** (**L**inear **C**ombination of **A**tomic **O**rbitals) qui développe les orbitales moléculaires à partir d'orbitales atomiques.

L'équation précédente fournit un premier exemple d'un hamiltonien moléculaire. Il est ici monoélectronique. Il ne contient que le terme cinétique de l'électron et les termes d'attraction avec les deux noyaux de la molécule. Dans la suite, on le représentera par **h(r)** :

$$h(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b}$$

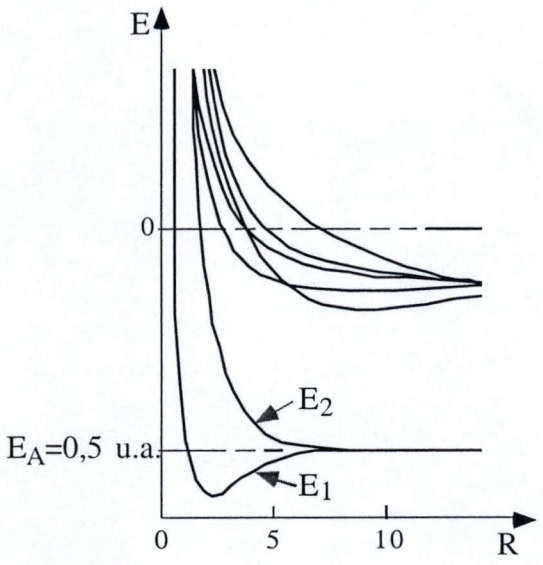


FIGURE 8 : courbes d'énergie potentielle de H_2^+

3.3. L'APPROXIMATION L.C.A.O.

L'approximation **L.C.A.O.** repose sur la considération physique suivante : si on dissocie l'ion moléculaire H_2^+, l'électron se situera, soit au voisinage du proton **a**, soit au voisinage du proton **b**. Dans le cas où l'électron est proche du noyau **a**, la distance r_a est finie tandis que r_b est infiniment grand. Dans ce cas limite, l'équation de SCHRÖDINGER devient :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2-\frac{1}{r_a}-\frac{1}{r_b}\right]\psi(\mathbf{R},\mathbf{r}) = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2-\frac{1}{r_a}\right]\psi(\infty,>) = E(\infty)\,1s_a(\mathbf{r})$$

La solution en est la fonction hydrogénoïde $\mathbf{1s_a}$ centrée sur le noyau **a**.

Parallèlement, si l'électron avoisine le proton **b**, on aura :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2-\frac{1}{r_a}-\frac{1}{r_b}\right]\psi(\mathbf{R},\mathbf{r}) = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2-\frac{1}{r_b}\right]\psi(\infty,\mathbf{r}) = E(\infty)\,1s_b(\mathbf{r})$$

Dès lors, on constate que, dans le cas limite où R tend vers l'infini, les solutions exactes sont, soit $\mathbf{1s_a}$, soit $\mathbf{1s_b}$. Par l'approximation **L.C.A.O.**, on choisit aux distances intermédiaires une combinaison linéaire de ces deux solutions :

$$\psi(r) = c_a\,1s_a + c_b\,1s_b$$

En pratique, on remplace ainsi la recherche d'une fonction définie en tout point de l'espace par la détermination d'un nombre limité, - deux dans le cas de H_2^+, - de coefficients numériques.

3.4. LES RESULTATS ENERGETIQUES ET LES FONCTIONS D'ONDE DE L'ION MOLECULAIRE H_2^+ DANS L'APPROXIMATION L.C.A.O.

En introduisant la forme **L.C.A.O.** de la fonction d'onde de H_2^+ dans l'équation de SCHRÖDINGER et en tenant compte de l'approximation de BORN et OPPENHEIMER, on obtient la relation :

$$h(\mathbf{r})\left[c_a\,1s_a(\mathbf{r})+c_b\,1s_b(\mathbf{r})\right] = E\left[c_a\,1s_a(\mathbf{r})+c_b\,1s_b(\mathbf{r})\right]$$

En multipliant respectivement par $\mathbf{1s_a(r)}$ et par $\mathbf{1s_b(r)}$ et en intégrant sur tout l'espace, on déduit le système d'équations :

$$c_a\int 1s_a(\mathbf{r})\,h(\mathbf{r})\,1s_a(\mathbf{r})\,d\mathbf{r}+c_b\int 1s_a(\mathbf{r})\,h(\mathbf{r})\,1s_b(\mathbf{r})\,d\mathbf{r} = E\left[c_a\int 1s_a(\mathbf{r})\,1s_a(\mathbf{r})\,dr+c_b\int 1s_a(\mathbf{r})\,1s_b(\mathbf{r})\,d\mathbf{r}\right]$$

$$c_a \int 1s_b(\mathbf{r})\, h(\mathbf{r})\, 1s_a(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} + c_b \int 1s_b(\mathbf{r})\, h(\mathbf{r})\, 1s_b(\mathbf{r})\, d\mathbf{r}$$
$$= E\left[c_a \int 1s_b(\mathbf{r})\, 1s_a(\mathbf{r})\, dr + c_b \int 1s_b(\mathbf{r})\, 1s_b(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} \right]$$

On y distingue :

- les *intégrales de normalisation* :

$$\int 1s_a(\mathbf{r})\, 1s_a(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = \int 1s_a(\mathbf{r})^2\, d\mathbf{r} = \int 1s_b(\mathbf{r})\, 1s_b(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = \int 1s_b(\mathbf{r})^2\, d\mathbf{r} = 1$$

Leur valeur numérique est égale à l'unité. En effet, le carré de la fonction d'onde **1s** représente la probabilité de rencontrer l'électron et la somme des probabilités doit correspondre à la présence de l'électron. La fonction est dite *normalisée*. Notons que si la fonction n'était pas normalisée au départ, il n'y aurait aucune difficulté à la normaliser.

- les *intégrales de recouvrement* :

$$\int 1s_a(\mathbf{r})\, 1s_b(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = \int 1s_b(\mathbf{r})\, 1s_a(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = S$$

Ces intégrales caractérisent le recouvrement qui existe entre les deux fonctions $\mathbf{1s_a}$ et $\mathbf{1s_b}$. Une projection unidimensionnelle en est représentée dans la figure 9. On y détermine la valeur des deux cas limites. Si la distance interatomique tend vers zéro, les deux fonctions $\mathbf{1s_a}$ et $\mathbf{1s_b}$ coïncident et on obtient l'intégrale de normalisation. Si, au contraire, la distance tend vers l'infini, la décroissance exponentielle des fonctions $\mathbf{1s_a}$ et $\mathbf{1s_b}$ empêche le recouvrement, et la valeur de l'intégrale de normalisation vaut zéro.

$$S(R \to 0) = 1 \qquad S(R \to \infty) = 0$$



FIGURE 9 : représentation unidimensionnelle des intégrales de recouvrement.

- les *éléments de matrice diagonaux* de l'opérateur $\mathbf{h(r)}$:

$$\int 1s_a(\mathbf{r})\, h(\mathbf{r})\, 1s_a(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = \int 1s_b(\mathbf{r})\, h(\mathbf{r})\, 1s_b(\mathbf{r})\, dr = \alpha$$

Parfois incorrectement appelées *intégrales de COULOMB*, ces éléments décrivent l'énergie d'une distribution électronique $\mathbf{1s_a^2(r)}$ dans le champ moléculaire H_2^+.

Dans le cas de H_2^+, suite à la symétrie moléculaire et orbitalaire ($\mathbf{1s_a = 1s_b}$), ces intégrales sont égales. Ce ne serait pas vérifié si la molécule était dissymétrique, comme dans $\mathbf{HeH^+}$.

En décomposant l'opérateur hamiltonien, on a :

$$\alpha = \int 1s_a(\mathbf{r})\, h(\mathbf{r})\, 1s_a(\mathbf{r})\, d\mathbf{r}$$
$$= \int 1s_a(\mathbf{r}) \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} \right] 1s_a(\mathbf{r})\, dr - \int 1s_a(\mathbf{r}) \frac{1}{r_b}\, 1s_a(\mathbf{r})\, dr$$

Toutes les fonctions de la seconde intégrale étant nécessairement nulles ou positives, celle-ci aura une valeur numérique numérique nulle ou positive. Nous la noterons $e_{aab}{}^2$: les indices **aab** évoquent l'indice **a** de l'orbitale **1s** qui apparaît à gauche de l'opérateur **h(r)**, l'indice **a** de l'orbitale à droite de l'opérateur et l'interaction avec le noyau **b**.

La fonction $\mathbf{1s_a}$ est fonction propre de l'opérateur hydrogénoïde avec la valeur propre $\mathbf{E_A}$:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} \right] 1s_a(\mathbf{r}) = E_A\, 1s_a(\mathbf{r})$$

On obtient, en tenant compte de la normalisation :

$$\alpha = E_A - e_{aab}{}^2$$

Si la distance internucléaire tend vers l'infini, la seconde intégrale s'annule. Par contre, si la distance tend vers zéro, les deux protons tendent à se juxtaposer et on aura l'énergie d'une orbitale hydrogénoïde **1s** (**Z = 1**) dans le champ d'un noyau de charge **+2**. On obtient ainsi :

$$\alpha(R \to 0) = 3\, E_A = -40{,}8\,\text{eV}$$
$$\alpha(R \to \infty) = E_A = -13{,}6\,\text{eV}$$

Notons ici que la valeur asymptotique obtenue en faisant varier les paramètres de la fonction 1s pour chaque distance serait de 4 E_A; elle correspond à l'énergie d'une orbitale 1s dans le champ du noyau artificiel de charge Z = 2 formé par la superposition des deux protons.

- les *éléments de matrice non diagonaux* de l'opérateur **h(r)**:

$$\int 1s_a(\mathbf{r})\, h(\mathbf{r})\, 1s_b(\mathbf{r})\, dr = \int 1s_b(\mathbf{r})\, h(\mathbf{r})\, 1s_a(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = \beta$$

Parfois incorrectement appelées *intégrales de résonance*, ces éléments décrivent l'énergie d'une distribution électronique mixte $\mathbf{1s_a(r)}$ $\mathbf{1s_b(r)}$ dans le champ moléculaire. Les deux intégrales sont égales suite à l'hermiticité de l'opérateur hamiltonien.

De façon similaire au cas précédent, en décomposant l'opérateur , on obtient :

$$\begin{aligned}\beta &= \int 1s_b(\mathbf{r})\, h(\mathbf{r})\, 1s_a(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} \\ &= \int 1s_b(\mathbf{r})\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a}\right] 1s_a(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} - \int 1s_b(\mathbf{r})\frac{1}{r_b}\, 1s_a(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} \\ &= E_A S - e_{bab}{}^2\end{aligned}$$

soit, pour les deux cas limites :

$$\beta(R \to 0) = \alpha$$
$$\beta(R \to \infty) = 0$$

Dans ces conditions, on peut écrire le système d'équations :

$$\begin{aligned} c_a(\alpha - E) + c_b(\beta - ES) &= 0 \\ c_a(\beta - ES) + c_b(\alpha - E) &= 0 \end{aligned}$$

qui ne possède de solution non triviale ($\mathbf{c_a}$ et/ou $\mathbf{c_b} \neq \mathbf{0}$) que si le déterminant associé est nul :

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

Le système d'équations et le déterminant précédents sont dits *séculaires* par analogie avec le traitement mécanique correspondant des mouvements planétaires.

On tire du déterminant séculaire les deux énergies électroniques et les deux énergies totales possibles. Elles correspondent, - sans être identiques, - aux deux états d'énergie les plus basses des solutions de BURRAU :

$$E_{e1}(R) = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \qquad E_{T1}(R) = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} + \frac{1}{R}$$
$$E_{e2}(R) = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \qquad E_{T2}(R) = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} + \frac{1}{R}$$

La figure 10 présente, en fonction de la distance, la variation des composantes :

$$\frac{\alpha + \beta}{1 + S} \qquad \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \qquad \frac{1}{R}$$

La forme analytique de cette dépendance est explicitée dans le paragraphe 3.5.

$$E_{e1}(R \to 0) = 3E_A \qquad E_{e1}(R \to \infty) = E_A$$
$$E_{e2}(R \to 0) = 0 \qquad E_{e2}(R \to \infty) = E_A$$
$$\frac{1}{R}(R \to 0) = \infty \qquad \frac{1}{R}(R \to \infty) = 0$$

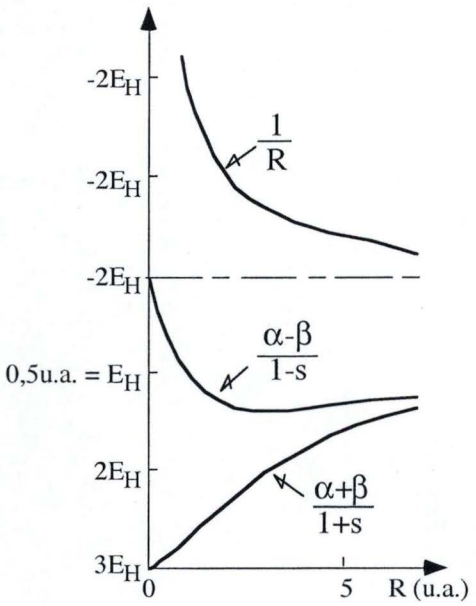


FIGURE 10 : Dépendance radiale des énergies d'orbitales

Dans le cadre de l'approximation **L.C.A.O.** introduite ici, on trouve dans l'état fondamental une distance d'équilibre égale à **1,32** Å et une énergie de dissociation égale à **1,77** eV. L'accord avec l'analyse de BURRAU n'est pas excellent, il n'en reste pas moins que ce procédé simple a permis d'expliquer la stabilité de l'ion moléculaire H_2^+.

En effet, pour certaines distances interatomiques, la molécule H_2^+ est plus stable que la molécule dissociée et existe dans les situations géométriques voisines du minimum énergétique. La mécanique ondulatoire fournit ainsi une explication à l'existence de longueurs de liaison bien définies et aux processus de dissociation endothermique.

Notons que la stabilité n'est pas la conséquence d'interactions potentielles mais plutôt le résultat d'un équilibre entre des termes d'énergie cinétique dissociatifs, des énergies d'attraction et de répulsion.

Une interprétation plus précise exige la connaissance des fonctions d'onde **L.C.A.O**. Le système d'équations séculaire fournit pour chaque niveau une relation entre les coefficients, on a ainsi :

$$\text{si} \quad E = \frac{\alpha+\beta}{1+S} \qquad (\alpha - E) = -(\beta - ES) \qquad c_a = +c_b$$

$$\text{si} \quad E = \frac{\alpha-\beta}{1-S} \qquad (\alpha - E) = +(\beta - ES) \qquad c_a = -c_b$$

La condition de normalisation fixe la valeur de ces coefficients. Dans le cas du système H_2^+, on a pour chacun des états :

$$\int \psi^2(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \int \left[c_a 1s_a(\mathbf{r}) + c_b 1s_b(\mathbf{r})\right]^2 d\mathbf{r} = {c_a}^2 + {c_b}^2 + 2c_a c_b S = 1$$

En tenant compte des relations précédentes et utilisant les indices **1** et **2** pour désigner respectivement l'état fondamental et le premier état excité, on obtient :

$$\psi_1(\mathbf{r}) = c_{a1}\,1s_a(\mathbf{r}) + c_{b1}\,1s_b(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}\left[1s_a(\mathbf{r}) + 1s_b(\mathbf{r})\right]$$

$$\psi_2(\mathbf{r}) = c_{a2}\,1s_a(\mathbf{r}) + c_{b2}\,1s_b(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}\left[1s_a(\mathbf{r}) - 1s_b(\mathbf{r})\right]$$

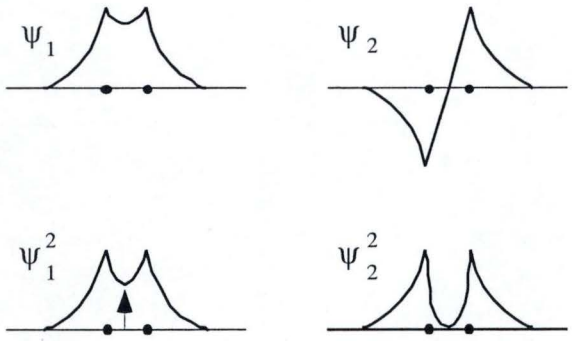


FIGURE 11 : Densités électroniques le long de l'axe intermoléculaire.

La première fonction est symétrique vis-à-vis des deux noyaux $\mathbf{H^+}$; la seconde est antisymétrique et présente, en conséquence, une valeur nulle au centre de l'axe **H-H**. Ces deux états sont dénommés $\mathbf{1\sigma_g}$ et $\mathbf{1\sigma_u}$ pour refléter la symétrie cylindrique le long de l'axe moléculaire ($\boldsymbol{\sigma}$) et la symétrie paire (*gerade*) ou impaire (*ungerade*). Le carré de ces fonctions est proportionnel à la densité électronique dans ces états. On observe dans la figure 11 que la densité électronique au centre de la molécule est non négligeable dans l'état symétrique et rigoureusement nulle dans l'état antisymétrique. Physiquement, l'état symétrique favorise une distribution où les charges électroniques neutralisent au maximum les répulsions nucléaires. Il correspond à la configuration stable de l'ion moléculaire H_2^+. Cet état est appelé ***état liant***. Au contraire, l'état antisymétrique est ***antiliant*** : la densité électronique est nulle au centre de la molécule. La molécule n'est pas stable dans cet état : son énergie totale est supérieure à celle d'un proton et d'un atome d'hydrogène. Cet état se dissociera naturellement suivant la réaction :

$$H_2^+ \rightarrow H^+ + H$$

Il est, pour cette raison, appelé ***dissociatif***. Il est à noter que la stabilité de l'état liant n'est pas la conséquence d'une superposition des densités électroniques atomiques mais le résultat d'une modification de la répartition des électrons.

Ainsi, la densité électronique en tout point de l'espace moléculaire est donnée par :

$$\rho(\mathbf{r}) = \psi_1^{\,2}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2(1+S)}\left[1s_a^{\,2}(\mathbf{r}) + 1s_b^{\,2}(\mathbf{r}) + 2\times 1s_a(\mathbf{r})1s_b(\mathbf{r})\right]$$

La densité fictive obtenue par la superposition des densités électroniques isolées ($1s_a^2$ et $1s_b^2$) sans introduire les effets de la liaison chimique serait :

$$\rho_f(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}\left[1s_a^{\,2}(\mathbf{r}) + 1s_b^{\,2}(\mathbf{r})\right]$$

Le facteur $\frac{1}{2}$ reflète le fait que l'unique électron du système ($H_2^+ \rightarrow H^+ + H$) est soit sur l'atome **a** soit sur l'atome **b**. Au point **M** médian de l'axe **H-H**, les fonctions $\mathbf{1s_a}$ et $\mathbf{1s_b}$ ont la même valeur numérique : $1s_a(M) = 1s_b(M)$. Les densités électroniques $\rho(M)$ et $\rho_f(M)$ sont liées par :

$$\rho(M) = \frac{1}{2}\frac{4 \times 1s_a^{\,2}(M)}{1+S} > \rho_f(M) = \frac{1}{2} 2 \times 1s_a^{\,2}(M)$$

L'inégalité provient du fait que, pour des distances internucléaires finies, l'intégrale de recouvrement **S** est toujours inférieure à l'unité. La liaison chimique augmente donc la densité de probabilité de présence entre les deux noyaux par rapport à une situation fictive où les densités électroniques des atomes isolés seraient additionnées.

Daudel dit à ce sujet : *Conformément à l'intuition chimique, l'acte de liaison s'accompagne d'un appel d'électrons entre les noyaux.* (Raymond DAUDEL, Théorie quantique de la liaison chimique, Presses Universitaires de France, p. 47, 1971).

Cette modification de la densité électronique au cours de la liaison chimique est parfois visualisée par la fonction dite *fonction delta de DAUDEL.* cette fonction $\delta(r)$ est la différence entre les densités $\rho(\mathbf{r})$ et $\rho_f(\mathbf{r})$ précédemment définies.

La densité $\delta(\mathbf{r})$ *est positive en tout point où l'acte de liaison augmente la densité de probabilité de présence des électrons, négative dans le cas contraire.* (R. Daudel, op. cit., p.47)

La molécule-ion H_2^+ est l'exemple le plus simple dans lequel les fonctions moléculaires sont décomposées en termes de fonctions de base atomiques par des procédés proches de l'algèbre linéaire.

Dans le modèle décrit ici, les fonctions **1s** de base sont les fonctions *hydrogénoïdes*, solutions de l'équation de SCHRÖDINGER de l'atome d'hydrogène.

Pour rappel, les fonctions hydrogénoïdes $\psi_{n\ell m}(r,\theta,\phi)$ sont des produits de polynômes de LAGUERRE $R_{n\ell}(r)$ et d'harmoniques sphériques $Y_{\ell,m}(\theta,\phi)$.

Dans les systèmes plus complexes, on pourrait, en toute généralité, considérer les fonctions hydrogénoïdes comme de bonnes fonctions de base. L'inconvénient est que

leur partie radiale $R_{n\ell}(r)$ dépend du moment angulaire par le nombre quantique ℓ. En ce sens, des fonctions **2s** et **2p**, par exemple, n'ont pas la même dépendance radiale.

Pour cette raison, SLATER a proposé de remplacer le polynôme de LAGUERRE par une fonction décroissante exponentielle :

$$r^{n-1}\, e^{\frac{-Zr}{n}}$$

La fonction dépend du nombre quantique principal **n** mais indépendante du nombre angulaire ℓ. Ces fonctions de base sont maintenant communément appelées orbitales de SLATER. N'étant pas fonctions propres d'un opérateur hermitique comme les fonctions hydrogénoïdes, elles ne sont pas orthogonales entre elles. De plus dans les molécules contenant plus de deux atomes, elles ne permettent pas une solution analytique des intégrales faisant intervenir un minimum de trois centres.

Depuis l'avènement de gros ordinateurs, on préfère aux fonctions de SLATER des combinaisons de fonctions gaussiennes.

Les fonctions gaussiennes ont une dépendance $e^{-\alpha r^2}$ au lieu de la décroissance exponentielle $e^{-\zeta r}$. Par une procédure de moindres carrés, on approche de façon optimale une fonction de SLATER par une combinaison linéaire à coefficients fixes de quelques gaussiennes.

Ainsi dans le procédé maintenant classique dénommé **STO-3G**, chacune des orbitales de SLATER (**STO** = **S**later **T**ype **O**rbital) est approchée par une combinaison linéaire à coefficients fixes de trois gaussiennes (**3G**). Des programmes de calcul standardisés permettent le développement des fonctions d'après la nature de l'atome et le type d'orbitales choisis.

3.5. UNE APPROCHE NUMERIQUE DES RESULTATS ENERGETIQUES DE L'ION MOLECULAIRE H_2^+ DANS L'APPROXIMATION L.C.A.O.

Si l'on utilise des coordonnées elliptiques, les intégrales qui apparaissent dans les paragraphes précédents peuvent être évaluées en fonction de la distance interatomique.

Un article de base de Clemens ROOTHAAN donne les principales formes analytiques des intégrales à **1** ou **2** centres nécessaires; en particulier, on a, en unités atomiques :

$$\int 1s_a(\mathbf{r})\, 1s_b(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = S = e^{-R}\left[1 + R + \frac{1}{3}R^2\right]$$

$$S(0) = 1 \qquad S(\infty) = 0$$

$$\int 1s_a(\mathbf{r})\, h(\mathbf{r})\, 1s_a(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = \alpha = -\frac{1}{2} - \frac{1}{R} + e^{-2R}\left[1 + \frac{1}{R}\right]$$

$$\int 1s_a(\mathbf{r})\, h(\mathbf{r})\, 1s_b(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = \beta = -\frac{1}{2}\left[S + 2(1+R)e^{-R}\right]$$

Les valeurs numériques de ces différents termes ainsi que les énergies d'orbitales et les énergies totales sont reprises ci-dessous.

Dans le calcul, on a gardé un exposant de fonction hydrogénoïde égal à **1** :

$$1s(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}$$

Une meilleure approche consiste à utiliser la forme générale :

$$1s(r) = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}}\, e^{-Zr}$$

et à minimiser l'énergie par rapport au paramètre **Z** en accord avec le théorème des variations. Ce calcul fournit une distance interatomique de **1,06** Å et une énergie de dissociation de **2,25** eV pour le meilleur exposant (**Z = 1,23**).

R(u.a.)	**S**	**α**	**β**	$\frac{\alpha+\beta}{1+S}$	$\frac{\alpha-\beta}{1+S}$	$\frac{1}{R}$
0	1,000000	-1,500000	-1,500000	-1,500000	0	∞
0,4	0,974198	-1,427348	-1,425547	-1,445091	-0,069814	2,5
0,8	0,904649	-1,295730	-1,261116	-1,342425	-0,363039	1,25
1,2	0,807200	-1,167020	-1,066227	-1,235748	-0,522768	0,833333
1,6	0,697215	-1,058760	-0,873539	-1,138511	-0,611731	0,625
2,0	0,586452	-0,972427	-0,699232	-1,053771	-0,660854	0,5
2,4	0,482619	-0,905008	-0,549750	-0,981208	-0,686645	0,416667
2,8	0,389995	-0,852124	-0,426075	-0,919571	-0,698434	0,357143
3,2	0,310336	-0,810319	-0,326369	-0,867478	-0,701718	0,3125
3,6	0,243728	-0,776824	-0,247553	-0,823634	-0,699841	0,277778
4,0	0,189261	-0,749581	-0,186209	-0,786866	-0,694887	0,25
∞	0,0	-0,5	0,0	-0,5	-0,5	0,0

R(**u.a.**)	$\mathbf{E_1}^{\mathbf{T}}$	$\mathbf{E_2}^{\mathbf{T}}$	R(**u.a.**)	$\mathbf{E_1}^{\mathbf{T}}$	$\mathbf{E_2}^{\mathbf{T}}$
0	∞	∞	2,4	-0,564541	-0,269978
0,4	1,054909	2,430185	2,8	-0,562428	-0,341291
0,8	-0,092425	0,886960	3,2	-0,554978	-0,389218
1,2	-0,402414	0,310564	3,6	-0,545856	-0,422063
1,6	-0,513511	0,013268	4,0	-0,536866	-0,444887
2,0	-0,553771	-0,160854	∞	-0,5	-0,5

4. UNE PRESENTATION QUALITATIVE DE LA THEORIE DES ORBITALES

4.1. INTRODUCTION

Le développement de la chimie quantique moderne est historiquement lié à l'énoncé du langage en orbitales.

Les différentes spécialités de la chimie raisonnent actuellement en termes d'orbitales atomiques (**AO** = **A**tomic **O**rbitals) ou d'orbitales moléculaires (**MO** = **M**olecular **O**rbitals).

En chimie organique de synthèse, le modèle des orbitales est à la base des interprétations et des analyses de structure moléculaire, comme l'ont illustré les règles de GILLESPIE. Il a aussi connu ces dernières années des succès retentissants en réactivité avec les règles de **WOODWARD** et **HOFFMAN**. En physique des solides, il est équivalent à la théorie des bandes.

Il importe cependant de rappeler que la théorie des orbitales n'est qu'un modèle qui contourne le caractère insoluble de l'équation de SCHRÖDINGER dans le cas où les systèmes considérés comportent plus de deux électrons. Sa réussite fait souvent oublier que, malgré son intérêt, la théorie des orbitales repose sur des approximations parfois grossières et que jamais elle ne doit être considérée comme une théorie rigoureuse et définitive.

La suite de ce chapitre et le chapitre 7, montreront les bases théoriques de ce modèle. On l'appliquera aux structures atomiques et moléculaires ; mais dans une dernière partie, on en soulignera certaines lacunes.

Historiquement, la théorie des orbitales est issue du modèle physique de particules indépendantes, corrigé pour tenir compte des interactions moyennes entre les électrons. Elle est intimement liée au théorème des variations applicable aux valeurs moyennes d'un opérateur hermitique.

Dans la suite de ce chapitre, nous considérons le cas de l'atome d'hélium, atome à deux électrons. Le modèle est directement applicable, en modifiant la charge nucléaire, à tout système atomique à deux électrons, comme les ions positifs d'atomes de charge nucléaire supérieure, Li^+, Be^{++},... Il peut facilement être généralisé à tout système moléculaire à deux électrons (H_2, HeH^+,...), en considérant les termes d'attraction électrons-noyaux adéquats.

Les concepts de la théorie des orbitales remontent aux origines de la formulation de la mécanique ondulatoire. Ils sont dus à **J.C. SLATER**, à **D.R. HARTREE** et à **V. FOCK**.

4.2. UNE SOLUTION EXACTE D'UN PROBLEME APPROCHE : LE MODELE INDEPENDANT (MI)

Pour un système atomique ou moléculaire formé de deux électrons, - par exemple, l'atome He ou la molécule H_2, - l'équation de SCHRÖDINGER polyélectronique s'écrit en négligeant les mouvements nucléaires suivant BORN et OPPENHEIMER :

$$H(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} - \sum_A \frac{Z_A}{r_{2A}} + \frac{1}{r_{12}}$$

On y reconnaît les opérateurs correspondant aux énergies cinétiques des deux électrons, aux énergies d'attraction des deux électrons avec les noyaux de charge $+\mathbf{Z_A}$ et de répulsion entre les deux électrons. En ignorant pour le moment les propriétés de spin que nous considérerons explicitement au chapitre 6, l'équation de SCHRÖDINGER a la forme :

$$H(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\,\Psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = E\,\Psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$$

Cette équation est insoluble, suite à la présence du terme non séparable $\frac{1}{r_{12}}$ qui dépend simultanément des **six** coordonnées associées au mouvement des deux électrons.

Dans le *modèle indépendant*, on néglige brutalement ce terme de répulsion entre les deux électrons :

$$\frac{1}{r_{12}} = 0$$

Le modèle physique est, dès lors, celui de deux particules indépendantes qui évoluent dans le champ des noyaux sans être en interaction l'une avec l'autre. L'opérateur biélectronique du modèle indépendant est maintenant approché et mathématiquement séparable en contributions relatives à chacun des deux électrons :

$$H^{MI}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = H^0(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{2A}} = h^N(\mathbf{r}_1) + h^N(\mathbf{r}_2)$$

La solution de ce type d'équation différentielle séparable est bien connue et prend explicitement la forme :

$$\Psi^0(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \phi_i(\mathbf{r}_1)\,\phi_j(\mathbf{r}_2)$$

avec $\quad h^N\phi_k(\mathbf{r}) = \varepsilon_k\,\phi_k(\mathbf{r}) \qquad k = i \text{ ou } j \quad r = r_1 \text{ ou } r_2$

et $\quad E^0 = \varepsilon_i + \varepsilon_j$

Les équations monoélectroniques sont faciles à solutionner : dans les atomes, ce sont les équations hydrogénoïdes ; dans les molécules, des équations semblables à celle de l'ion moléculaire H_2^+.

Il faut noter ici que, dans cette optique, les orbitales ne sont pas de véritables fonctions d'onde mais de simples intermédiaires mathématiques servant au calcul de solutions rigoureuses d'une équation approchée.

L'énergie ($\mathbf{E^0}$) obtenue par cette approximation sera différente de l'énergie exacte ($\mathbf{E^{ex}}$), puisque les opérateurs correspondent à des situations physiques différentes. En particulier, $\mathbf{E^0}$

sera plus stable, plus négatif, que $\mathbf{E^{ex}}$ car, dans le modèle indépendant, on ignore les effets déstabilisateurs de répulsion.

La séparabilité de l'opérateur du modèle indépendant introduit la terminologie usuelle de la chimie quantique; nous parlerons de ***fonction d'onde*** pour désigner la fonction des coordonnées de chacun des **n** électrons du système et d'***orbitale*** pour une fonction monoélectronique des coordonnées spatiales d'un seul électron.

Comme on le verra plus loin, pour être rigoureux, les fonctions d'onde même approchées devraient être écrites sous une forme tenant compte des coordonnées de spin compatibles avec le principe de **PAULI,** soit sous forme d'un singulet ou d'un triplet.

Dans la suite, nous considérons implicitement la configuration singulet de l'état fondamental où les deux électrons occupent la même orbitale et où la partie spatiale de la fonction d'onde est un produit simple d'orbitales.

Le modèle indépendant, s'il ne constitue qu'une description approchée de la réalité, est exactement soluble. On obtient ainsi une *solution exacte d'un modèle approché.*

À titre d'exemple, l'opérateur hamiltonien de l'équation de SCHRÖDINGER de l'atome d'hélium s'écrit, en explicitant tous les termes énergétiques :

$$H(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

L'opérateur du modèle indépendant est, à ce moment :

$$H^{MI}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = H^0(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{2}{r_2} = h^N(\mathbf{r}_1) + h^N(\mathbf{r}_2)$$

On y reconnaît dans l'opérateur $\mathbf{h^N}$, l'opérateur hamiltonien d'un atome hydrogénoïde de charge nucléaire égale à **+2** dont les solutions les plus stables sont les orbitales **1s** de l'opérateur hydrogénoïde. Dans cette formulation, l'état fondamental de l'atome d'hélium est décrit par la fonction d'onde :

$$\Psi^0(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = 1s(\mathbf{r}_1)\,1s(\mathbf{r}_2) = \frac{8}{\pi}e^{-2(r_1+r_2)}$$

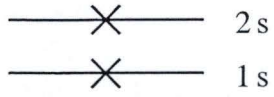
avec dans ce modèle indépendant, une énergie :

$$E^0 = 2\,\varepsilon_{1s} = -2R\frac{Z^2}{n^2} = -8R = -4\,\text{u.a.} = 108{,}8\,\text{eV}$$

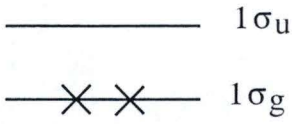
On représentera l'état fondamental de l'atome d'hélium par la configuration $\mathbf{1s^2}$:



Un état excité serait, par exemple, décrit par la configuration **1s2s** :



L'état fondamental de la molécule d'hydrogène est aussi associé à la configuration $1\sigma_g^2$:



correspondant à la fonction d'onde approchée :

$$\Psi^0(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = 1\sigma_g(\mathbf{r}_1)\,1\sigma_g(\mathbf{r}_2)$$
$$= \frac{1}{2(1+S)}\left[1s_a(\mathbf{r}_1)+1s_b(\mathbf{r}_1)\right]\left[1s_a(\mathbf{r}_2)+1s_b(\mathbf{r}_2)\right]$$

Des états excités possibles sont décrits par les configurations $1\sigma_g 1\sigma_u$ ou $1\sigma_u^2$.

Lorsqu'on néglige l'effet de répulsion électronique, les résultats obtenus pour les fonctions d'onde Ψ^0 et les énergies E^0 sont très mauvais. Ainsi, dans le cas de l'atome d'hélium, l'énergie de l'état fondamental vaut **- 4** u.a. ou **- 108.8** eV. Cette valeur est nettement inférieure à la valeur expérimentalement observée (**- 2,903 784** u.a. soit - **79,02** eV). Le système électronique du modèle indépendant est en effet artificiellement stabilisé puisqu'il néglige toutes les répulsions. En comparant les deux valeurs, on peut chiffrer les effets de répulsion électronique dans l'atome d'hélium à environ **30** eV, soit environ **38** % de l'énergie totale.

Vu l'importance de l'erreur , on ne peut envisager d'utiliser le modèle indépendant pour décrire quantitativement les atomes ou les molécules. Il a permis d'introduire un formalisme et un langage utilisés dans la plupart des méthodes modernes de la chimie quantique ; mais il importe de recourir à des méthodes plus efficaces pour obtenir des résultats quantitatifs.

Un procédé améliore le modèle indépendant en réintroduisant partiellement les effets de répulsion entre électrons. C'est la méthode du champ auto-cohérent, plus connue sous le nom de méthode de HARTREE-FOCK ou **SCF** (**S**elf **C**onsistent **F**ield). Elle fut d'abord intuitivement déduite par HARTREE, généralisée par FOCK et enfin formulée mathématiquement par SLATER. Aussi est-elle parfois dénommée méthode de HARTREE-FOCK-SLATER. Nous la détaillerons au chapitre 7. Disons déjà que, suivant HARTREE, on introduit dans l'équation monoélectronique les répulsions électroniques moyennes. On ajoute ainsi à l'opérateur monoélectronique du modèle indépendant des termes du type :

$$+\int d\mathbf{r}_2 \frac{\phi_j^{\,2}(\mathbf{r}_2)}{r_{12}}$$

Ces termes estiment l'énergie de répulsion moyenne entre un électron localisé en un point $\mathbf{r}_1$ et un électron **2** décrit par la densité électronique ϕ_j^2. On garde ainsi le formalisme du modèle indépendant. La fonction reste écrite sous forme d'un produit d'orbitales mais on

recherche les "meilleures" fonctions monoélectroniques ; c'est-à-dire celles qui rendent la fonction d'onde totale aussi exacte que possible, soit celles qui en rapproche l'énergie autant que possible de l'énergie exacte de l'état électronique considéré.

La prise en considération des effets de répulsion électronique améliore sensiblement les résultats. Dans le cas particulier de l'hélium, l'énergie de l'état fondamental est de **- 77.89** eV (à comparer à la valeur expérimentale : - **79.003** eV, et au résultat du Modèle Indépendant : - **108.8** eV).

Appliquée aux atomes, la technique du champ auto-cohérent conduit à des résultats analogues à ceux du Modèle Indépendant mais l'ordre des niveaux d'énergie d'orbitales est modifié et certaines dégénérescences sont levées. En particulier, dans les atomes hydrogénoïdes et, en conséquence, dans le modèle indépendant, on observe la dégénérescence des orbitales de même nombre quantique principal et de moments angulaires différents (par exemple, **2s**, **2p** ou **3s**, **3p** et **3d**). En méthode **SCF**, on lève ces dégénérescences en introduisant les répulsions électroniques moyennes qui ne sont pas les mêmes pour des orbitales de type **s**, **p** ou **d**. La séparation qui apparaît entre les orbitales est illustrée par la figure 12 et détaillée dans le tableau suivant.

Ajoutons enfin que, en méthode **SCF**, l'énergie totale n'est plus la somme d'énergies d'orbitales. En effet, cette technique compterait deux fois les interactions entre chaque paire électronique. La différence entre la somme des énergies d'orbitales et l'énergie totale est une mesure de l'énergie de répulsion électronique totale.

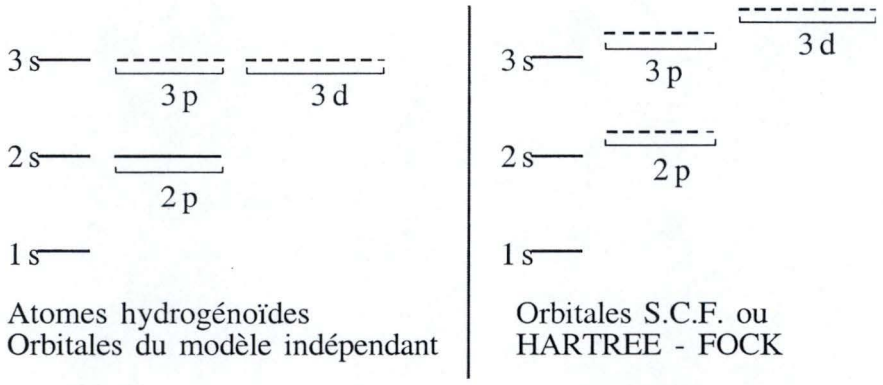


FIGURE 12 : Représentation schématique des niveaux d'orbitales hydrogénoïdes et auto-cohérentes dans les atomes.

Pour être rigoureux, il faut enfin signaler qu'une fonction d'onde écrite sous forme de produit simple ne satisfait pas le principe d'antisymétrie de PAULI. Pour remédier à cette lacune, nous verrons plus loin que SLATER a généralisé l'idée de fonction d'onde, produit d'orbitales en proposant d'approcher la fonction d'onde exacte par un produit antisymétrisé d'orbitales appelé *déterminant de SLATER*. Les idées introduites précédemment ne sont pas modifiées. Dans l'équation monoélectronique de HARTREE-FOCK, on est amené à ajouter au terme de répulsion électronique moyenne une description des interactions électroniques d'échange. Ce terme

supplémentaire provient de l'antisymétrisation du produit simple et représente les forces de PAULI qui empêchent deux électrons de spins parallèles de se trouver au même endroit de l'espace.

Énergies d'orbitales et énergies totales des premiers atomes du tableau de MENDELEÏEV d'après A.C. WAHL (Scientific American, 222, 54 (1970)), résultats en unités atomiques.

Atome	Configuration	ε_{1s}	ε_{2s}	ε_{2p}	$\varepsilon_{2p} - \varepsilon_{2s}$	ε_T	$\sum\varepsilon$	$\varepsilon_T - \sum\varepsilon_i$
H	1s	-0,5				-0,5	-0,5	0,0
He	$1s^2$	-0,92				-2,86	-1,84	1,03
Li	$1s^2 2s$	-2,48	-0,19			-7,23	-5,14	2,08
Be	$1s^2 2s^2$	-4,73	-0,30			-14,57	-10,08	4,49
B	$1s^2 2s^2 2p$	-7,69	-0,49	-0,31	0,18	-24,53	-16,69	7,84
C	$1s^2 2s^2 2p^2$	-11,32	-0,70	-0,43	0,27	-37,63	-24,93	12,70
N	$1s^2 2s^2 2p^3$	-15,63	-0,94	-0,57	0,38	-54,40	-34,85	19,55
O	$1s^2 2s^2 2p^4$	-20,67	-1,24	-0,63	0,61	-74,81	-46,35	28,46
F	$1s^2 2s^2 2p^5$	-26,38	-1,57	-0,73	0,84	-99,41	-59,56	39,85
Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$	-32,73	-1,93	-0,85	1,08	-128,55	-74,51	54,04

4.3. LA STRUCTURE ATOMIQUE

Selon le formalisme issu de l'approximation du Modèle Indépendant, on décrit tout état stationnaire d'un système électronique par une configuration électronique qui résume toutes les caractéristiques de l'état considéré. Pour préciser la configuration électronique de l'état fondamental d'un atome, il suffit d'empiler les électrons sur les niveaux monoélectroniques les plus bas en respectant :

- l'ordre correct des orbitales,
- le principe de PAULI,
- la règle de STONER,
- la règle de HUND

Quand on précise l'énergie d'un électron au moyen de nombres quantiques **n**, ℓ et **m**, on associe souvent à **n** la notion de couche, à ℓ celle de niveau et à **m** celle de case. Ainsi lorsqu'un électron se trouve dans l'état énergétique caractérisé par les nombres quantiques **n = 2**, ℓ **= 1** et **m = 0**, on dit qu'il se trouve dans la case **0** du niveau **1** de la couche **2** de l'atome considéré. Dans cette optique, le principe de PAULI peut s'énoncer comme suit : *une case ne peut renfermer plus de deux électrons de spins antiparallèles.* La règle de STONER spécifie : *une couche de nombre quantique **n** correspond à n^2 cases et contient donc, au maximum, $2n^2$ électrons.* Enfin, la règle de Hund précise la manière de peupler les cases d'une même couche :

lorsque plusieurs cases de même énergie sont disponibles pour plusieurs électrons, il faut peupler le plus de cases possibles de manière à réaliser l'état de spin total le plus élevé.

C'est ainsi que l'on peut interpréter la structure du tableau périodique des éléments.

4.4. LA STRUCTURE DES MOLECULES BIATOMIQUES SIMPLES

Un modèle analogue au modèle en couches atomiques peut être établi pour déterminer la structure électronique de molécules biatomiques simples. Il combine la théorie des orbitales exposée dans sa formulation qualitative dans les paragraphes précédents avec l'approximation **L.C.A.O.** introduite dans le chapitre 3. Dans cette optique, un système de **2n** électrons est décrit par l'empilement de **n** paires électroniques sur des niveaux d'orbitales. Leur forme et leur énergie est obtenue par la combinaison linéaire d'orbitales atomiques.

Nous avons montré que, dans le cas de la molécule d'hydrogène, les orbitales de symétrie **s** se combinent de deux façons pour donner naissance, soit à une orbitale liante ($\sigma_g = \sigma$) soit à une orbitale antiliante ($\sigma_u = \sigma^*$).

Dans une molécule linéaire, deux types de recouvrement d'orbitales atomiques sont possibles. Les recouvrements axiaux donnent naissance à des orbitales moléculaires de type σ à symétrie de révolution. Les recouvrements latéraux donnent naissance à des orbitales de type π.

Une orbitale antiliante est symbolisée par les mêmes lettres grecques que l'orbitale liante correspondante, mais affectée d'un astérisque qui reflète l'état d'énergie monoélectronique moins stable (σ^*, π^*).

Dans les molécules biatomiques, on admet qu'une liaison chimique existe lorsque l'orbitale liante correspondante est complètement remplie par deux électrons appariés. Cette liaison n'existerait plus si l'orbitale antiliante correspondante était également remplie : le gain d'énergie obtenu en remplissant l'orbitale liante, de basse énergie, est compensé par le remplissage de l'orbitale antiliante.

La stabilité, liée à l'énergie de dissociation et à la longueur de liaison, se reflète dans un nombre qui représente la différence entre le nombre d'orbitales liantes et le nombre d'orbitales antiliantes. C'est la règle de HERZBERG. La position absolue des niveaux d'orbitales moléculaires est obtenue par un calcul **SCF**. Les résultats numériques montrent deux types de succession où apparaissent des permutations entre les orbitales $1\pi_u$ et $3\sigma_g$.

Les énergies des orbitales reprises dans le tableau sont extraites des travaux classiques de WAHL.

Energies des orbitales moléculaires biatomiques d'après A.C. WAHL, Scientific American, **222**, 54 (1970).

	$1\sigma_g$	$1\sigma_u$	$2\sigma_g$	$2\sigma_u$	$1\pi_u$	$3\sigma_g$	$1\pi_g$
Li_2	-2,452	-2,452	-0,188				
B_2	-7,704	-7,703	-0,706	-0,364	-0,359		
C_2	-11,360	-11,357	-1,061	-0,517	-0,458		
N_2	-15,683	-15,679	-1,471	-0,779	-0,614	-0,635	
O_2	-20,730	-20,729	-1,649	-1,099	-0,705	-0,736	-0,532
F_2	-26,423	-26,422	-1,756	-1,495	-0,805	-0,746	-0,663

La figure 13 représente schématiquement la configuration électronique de quelques molécules biatomiques. Le nombre d'HERZBERG reflète la balance entre les contributions stabilisantes et déstabilisantes. Il permet une interprétation des stabilités, des énergies de dissociation et des longueurs de liaison. Un nombre d'HERZBERG important signifie un excès d'orbitales liantes, donc une grande stabilité, une forte énergie de dissociation et une courte longueur de liaison. Un nombre d'HERZBERG nul indique l'absence de stabilité et, dès lors, une énergie de dissociation nulle et une longueur de liaison infinie. C'est le cas de **He_2**, **Be_2**, **Ne_2** qui n'existent pas comme molécules stables. Pour les autres molécules, on obtient une excellente corrélation comme le montrent les tableaux ci-dessous.

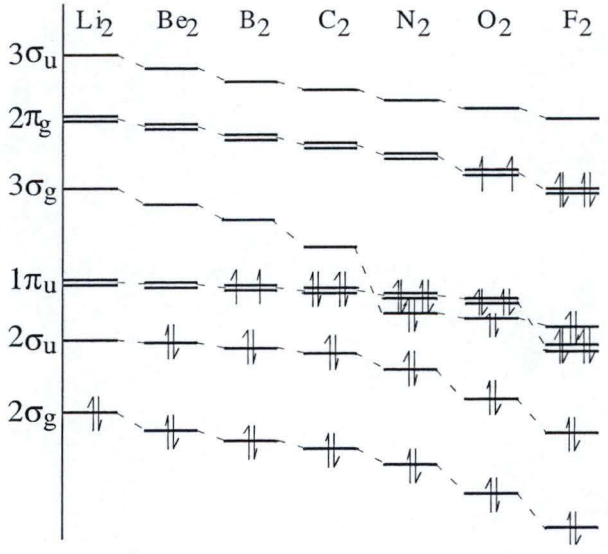


FIGURE 13 : Variation des énergies d'orbitales des molécules diatomiques homonucléaires de la deuxième période

Ayant le même nombre d'électrons "liants" et "antiliants", **He_2**, **B_2** et **Ne_2** ne présentent pas de liaison chimique nette. Ce qui est en accord avec le fait expérimental que leur état fondamental est instable : la courbe d'énergie potentielle ne présente pas de minimum significatif.

Notons cependant que si un électron est excité d'une orbitale antiliante dans une orbitale d'énergie supérieure mais liante, la molécule excitée possèdera à nouveau un excès d'électrons liants. On peut à ce moment s'attendre à un état excité lié qui présentera un minimum significatif dans sa courbe d'énergie potentielle. Un tel état excité décroîtra inévitablement vers l'état

fondamental instable et la molécule finira par se dissocier. Dans le cas de l'hélium, une vingtaine d'états de ce type ont été expérimentalement identifiés par spectroscopie dans des tubes gazeux à décharge.

Il faut aussi faire remarquer que si l'interaction entre deux atomes d'hélium était strictement répulsive comme le prédit la théorie des orbitales, les atomes de gaz rares ne se liquéfieraient jamais. Des calculs précis et des expériences de diffusion ont prouvé que lorsque deux atomes d'hélium s'approchent, il y a initialement une très faible attraction due aux forces de dispersion de LONDON qui résultent de la corrélation instantanée entre les mouvements de deux électrons dans un atome d'hélium et des deux autres électrons dans l'autre atome d'hélium. Le minimum peut être suffisamment profond pour permettre l'existence de la molécule à faible température. Ces molécules stabilisées par les forces de dispersion sont généralement dénommées molécules de VAN DER WAALS. Ces forces ne peuvent être décrites par la théorie des orbitales.

Configurations et nombres d'HERZBERG

H_2^+	$(1\sigma_g)$	1 - 0 = 1
H_2	$(1\sigma_g)^2$	2 - 0 = 2
He_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2$	2 - 2 = 0
Li_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2$	4 - 2 = 2
Be_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2$	4 - 4 = 0
B_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^1(1\pi_u)^1$	6 - 4 = 2
C_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2$	8 - 4 = 4
N_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2$	10 - 4 = 6
N_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(3\sigma_g)^2$	10 - 4 = 6
O_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_g)^1(1\pi_g)^1$	10 - 6 = 4
F_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_g)^2(1\pi_g)^2$	10 - 8 = 2
F_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_g)^2(1\pi_g)^2$	10 - 8 = 2
Ne_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_g)^2(1\pi_g)^2(3\sigma_u)^2$	10 - 10 = 0

Le raisonnement d'Herzberg montre qu'une première ionisation n'allonge pas nécessairement une longueur de liaison. L'extraction d'un électron à une orbitale liante, déstabilise le système et allonge la liaison. Par contre, l'extraction à une orbitale antiliante, comme dans l'oxygène, stabilise le système et diminue la distance d'équilibre.

Le fait d'avoir deux électrons appariés (H_2, Li_2, C_2, N_2, F_2) ou un ou plusieurs électrons célibataires (H_2^+, B_2, O_2) influence le caractère magnétique des composés.

Un corps paramagnétique est attiré par un champ magnétique avec une force proportionnelle au produit du champ et de son gradient. Une substance diamagnétique est repoussée par le champ.

Les molécules ou les atomes qui ont des électrons célibataires sont paramagnétiques. En effet, le spin d'un électron non apparié crée un moment paramagnétique permanent auquel s'ajoute une contribution due au mouvement propre de l'électron. L'action du champ magnétique crée des moments magnétiques induits de sens opposé à celui du champ et se traduisent par une répulsion; c'est le diamagnétisme.

Le paramagnétisme des atomes ou des petites molécules qui provient des électrons non appariés est plus grand que le diamagnétisme induit. La molécule apparaît globalement comme paramagnétique. Les systèmes n'ayant pas d'électrons célibataires n'ont pas de paramagnétisme et sont donc diamagnétiques.

B_2 et **O_2** sont paramagnétiques. L'explication du paramagnétisme de l'oxygène moléculaire reste un des grands succès de la théorie des orbitales.

N_2 possède le plus grand nombre d'HERZBERG et est donc la molécule la plus stable. En pratique, l'azote moléculaire est un des gaz les plus inertes et le plus utilisé à cette fin.

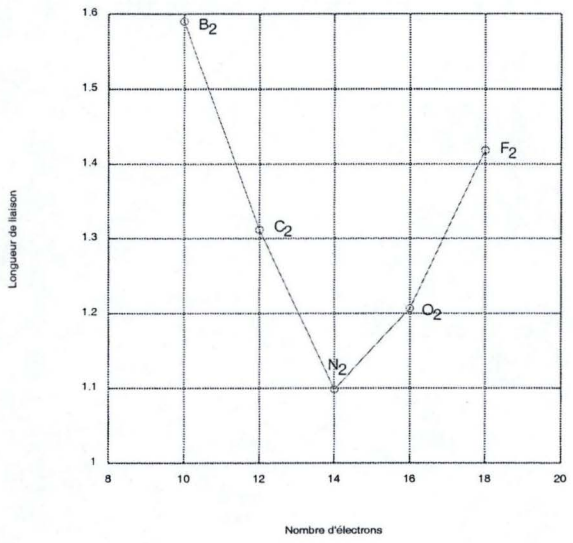


FIGURE 14 Évolution de la longueur de liaison des molécules diatomiques en fonction du nombre d'électrons

Comparaison avec les données expérimentales

	Nombre d'Herzberg	Longueur de liaison (Å)		Energie d'atomisation	D_e (eV)	fréquence de vibration	Nombre d'électrons
H_2^+	1	1,06	1,06*		2,79*		1
H_2	2	0,74	0,741*		4,75*		2
He_2	0	∞	3,0*		0,0009*		4
He_2^+	1		1,08*		2,5*		
Li_2	2	2,672	2,67*		1,07*		6
Be_2	0	∞	2,45*		0,10*		8
B_2	2	1,589	1,59*		3,1*		10
C_2	4	1,312	1,24*		6,3*		12
BN	4	1,281					12
BO	5	1,205					13
N_2^+	5	1,116	1,12*		8,85*		13
N_2	6	1,098	1,10*		9,91*		14
NO^+	6	1,062					14
CN^-	6	1,13					14
CO	6	1,128					14
NO	5	1,150					15
O_2^+	5	1,123	1,12*		6,78*		15
O_2	4	1,207	1,21*		5,21*		16
O_2^-	3	1,26					17
F_2	2	1,418	1,41*		1,66*		18
Ne_2	0	∞	3,1*		0,0036*		20

* dans Levine p. 377

4.5. L'ERREUR DE CORRELATION

Comme on l'a dit précédemment, le modèle en orbitales n'est pas rigoureux. Il est entaché de l'erreur de corrélation. En effet, une fonction d'onde écrite comme un produit, éventuellement antisymétrisé, d'orbitales, a une valeur non nulle si les coordonnées de deux électrons sont identiques. Physiquement, on aurait la possibilité de trouver deux électrons au même endroit de l'espace ce qui énergétiquement est très défavorable.

Les conséquences erronées de cette approximation s'exposent simplement dans le cas de la molécule d'hydrogène.

La fonction d'onde **SCF** est pour toute distance interatomique :

$$\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = 1\sigma_g(\mathbf{r}_1)1\sigma_g(\mathbf{r}_2) = \left[c_a 1s_a(\mathbf{r}_1)+c_b 1s_b(\mathbf{r}_1)\right]\left[c_a 1s_a(\mathbf{r}_2)+c_b 1s_b(\mathbf{r}_2)\right]$$

$$= \frac{1}{2(1+S)}\left[1s_a(\mathbf{r}_1)+1s_b(\mathbf{r}_1)\right]\left[1s_a(\mathbf{r}_2)+1s_b(\mathbf{r}_2)\right]$$

$$= \frac{1}{2(1+S)}\left[1s_a(\mathbf{r}_1)1s_a(\mathbf{r}_2)+1s_a(\mathbf{r}_1)1s_b(\mathbf{r}_2)+1s_b(\mathbf{r}_1)1s_a(\mathbf{r}_2)+1s_b(\mathbf{r}_1)1s_b(\mathbf{r}_2)\right]$$

En particulier, pour la situation dissociée, l'intégrale de recouvrement **S** qui dépend de **R** est nulle et on a :

$$\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \frac{1}{2}\left[1s_a(\mathbf{r}_1)1s_a(\mathbf{r}_2)+1s_a(\mathbf{r}_1)1s_b(\mathbf{r}_2)+1s_b(\mathbf{r}_1)1s_a(\mathbf{r}_2)+1s_b(\mathbf{r}_1)1s_b(\mathbf{r}_2)\right]$$

On note que les produits d'orbitales atomiques qui apparaissent dans cette dernière expression donnent une indication sur la nature des espèces chimiques à la limite de dissociation. Ainsi :

$1s_a(\mathbf{r}_1)1s_a(\mathbf{r}_2)$

représente les électrons **1** et **2** sur l'atome **a** $H_a^- H_b^+$

$1s_a(r_1)1s_b(r_2)$

représente l'électron **1** sur l'atome **a** et l'électron **2** sur l'atome **b** $H_a^\bullet H_b^\bullet$

$1s_b(r_1)1s_a(r_2)$

représente l'électron **1** sur l'atome **b** et l'électron **2** sur l'atome **a** $H_a^\bullet H_b^\bullet$

$1s_b(r_1)1s_b(r_2)$

représente les électrons **1** et **2** sur l'atome **b** $H_a^+ H_b^-$

En mécanique quantique, le carré de la fonction d'onde mesure la probabilité d'observer la situation physique. Ici, le carré du coefficient $\frac{1}{2}$, soit $\frac{1}{4}$ donne la probabilité d'observer les espèces chimiques à la limite de dissociation moléculaire. On voit ainsi que, dans le modèle en orbitales, la

molécule d'hydrogène a autant de chance de se dissocier dans ses constituants neutres (deux atomes d'hydrogène) qu'en ses constituants ioniques (le proton et l'ion hydrure), soit :

$$H_2 \rightarrow \frac{1}{4}\left[\left(H^- + H^+\right) + \left(H^\bullet + H^\bullet\right) + \left(H^\bullet + H^\bullet\right) + \left(H^+ + H^-\right)\right]$$
$$\rightarrow \left[H^\bullet + \frac{1}{2}\left(H^- + H^+\right)\right]$$

au lieu du comportement correct :

$$H_2 \rightarrow H^\bullet + H^\bullet$$

Le comportement de la courbe de dissociation n'est pas correctement reproduit comme le montre la figure 15. On y observe que la courbe donnée par la théorie des orbitales présente un mimimum au voisinage de la position d'équilibre expérimentale (**0,73** Å au lieu de **0,74** Å).

Par contre, l'énergie de dissociation est sous-estimée par l'erreur de corrélation (environ **1,14** eV). La limite de dissociation est incorrecte : l'erreur est d'environ **7** eV (**150** kcal. mol^{-1}), soit une erreur supérieure à l'énergie de liaison **H–H**.

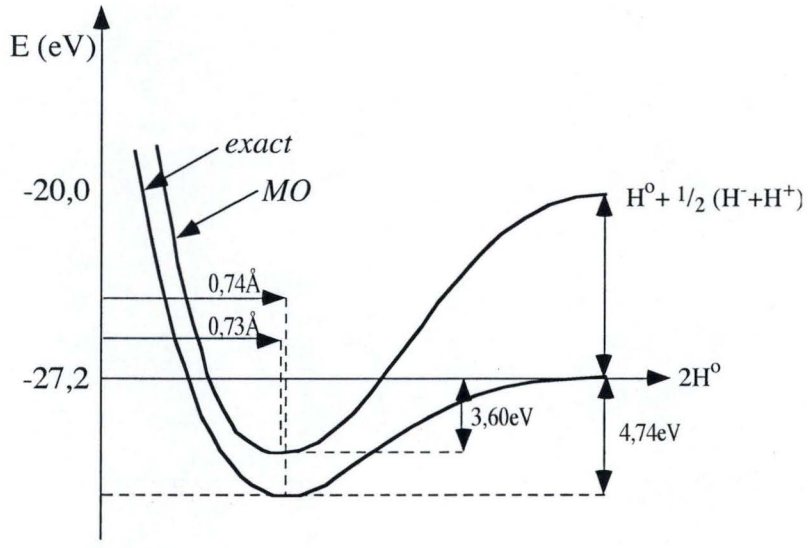


FIGURE 15

L'artéfact qui provoque l'apparition de l'espèce ionique $\mathbf{H^-}$ est une conséquence directe de l'erreur de corrélation qui, dans une fonction d'onde écrite comme un produit simple d'orbitales, n'empêche pas deux électrons de spins antiparallèles de se trouver au même point de l'espace :

$$\psi(r_1, r_2) = 1\sigma_g(r_1)\,1\sigma_g(r_2) \qquad \rightarrow \qquad \psi(M, M) = 1\sigma_g(M)\,1\sigma_g(M) \neq 0$$

Il est intéressant de noter que cette erreur est d'autant plus importante que la distance interatomique est grande. Elle s'amplifie donc dans les situations où les énergies de l'orbitale liante $\mathbf{1\sigma_g}$ (**HOMO**) et de l'orbitale antiliante $\mathbf{1\sigma_u}$ (**LUMO**) sont proches l'une de l'autre. Dans le langage de la physique de l'état solide, la dégénérescence de la dernière orbitale occupée (**H**ighest **O**ccupied

Molecular **O**rbital : **HOMO**) et de la première orbitale inoccupée (**L**owest **U**noccupied **M**olecular **O**rbital : **LUMO**) conduit à la situation métallique.

En d'autres termes, il faut rester prudent si l'on souhaite utiliser la théorie des orbitales lorsque la polarisabilité des systèmes est grande. Pour rappel, le terme le plus important dans une première estimation de la polarisabilité est l'inverse de la séparation **HOMO-LUMO**.

5. UNE PREMIERE APPROCHE QUANTITATIVE DE LA THEORIE DES ORBITALES

5.1. UNE SOLUTION APPROCHEE D'UN MODELE EXACT: LE THEOREME DES VARIATIONS

Dans le chapitre 4, nous avons déduit exactement la fonction propre Ψ^0 de l'opérateur approché H^0 du modèle indépendant. Cette fonction n'est donc pas une fonction propre de l'opérateur exact H. Une autre manière d'exprimer que la fonction d'onde Ψ^0 n'est pas fonction propre de H revient à dire que le rapport $(H\Psi^0)/\Psi^0$ n'est pas une constante mais une fonction des coordonnées $\mathbf{r}_1$ et $\mathbf{r}_2$. La valeur moyenne de ce rapport calculée sur toutes les positions électroniques nous fournit suivant le troisième postulat de la mécanique ondulatoire une estimation de l'énergie moyenne de la fonction d'onde approchée dans l'hamiltonien exact :

$$E^{app} = \int\int \Psi^{*0}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\, H(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\Psi^0(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\}\, d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2$$

En remplaçant Ψ^0 par sa forme de produit d'orbitales 1s, on obtient l'expression :

$$E^{app} = E_0 + (1s1s\,|\,1s1s)$$

où E_0 est l'énergie précédemment calculée dans le modèle indépendant et l'intégrale biélectronique $(1s1s|1s1s)$ est définie conventionnellement par :

$$(1s1s\,|\,1s1s) = \int\int 1s(\mathbf{r}_1)1s(\mathbf{r}_1)\;|\frac{1}{\mathbf{r}_{12}}|\;1s(\mathbf{r}_2)1s(\mathbf{r}_2)\, d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2$$

Sa valeur numérique est déterminée, à partir de l'exposant Z de l'orbitale 1s , par la formule :

$$(1s1s\,|\,1s1s) = \frac{5Z}{8}\text{u.a.}$$

L'énergie de l'état fondamental de l'atome hélium obtenue de cette manière approchée est ainsi :

$$E^{app} = -4 + \frac{10}{8} = -\frac{22}{8} = -2.75\,\text{u.a.} = -74.8\,\text{eV}$$

L'erreur du modèle indépendant est réduite par la considération d'effets de répulsion électronique dans l'intégrale $(ss|ss)$.

Le fait que l'énergie obtenue (-74.8 eV) soit supérieure à la valeur expérimentale (-79,01 eV) est une manifestation du célèbre **théorème des variations**. Ce dernier établit que si on calcule la valeur moyenne de l'opérateur hamiltonien du système pour une fonction quelconque, on obtient une limite supérieure à l'énergie exacte, la limite exacte étant obtenue pour la fonction d'onde exacte :

$$E^{app} = \left\langle \Psi^{*app} \middle| H \middle| \Psi^{app} \right\rangle \geq E^{ex}$$

Le théorème se démontre facilement en développant les fonctions approchées Ψ^{app} dans la base des fonctions d'onde exactes Ψ, fonctions propres d'un opérateur hermitique orthogonales entre elles et en procédant à la résolution de l'unité. On a ainsi , en notation de **Dirac** :

$$1 = \left\langle \Psi^{app} \middle| \Psi^{app} \right\rangle = \sum_i \sum_j C_i^* C_j \left\langle \Psi_i \middle| \Psi_j \right\rangle = \sum_i \sum_j C_i^* C_j \delta_{ij} = \sum_i \left| C_i \right|^2$$

$$E^{app} = \left\langle \Psi^{app} \middle| H \middle| \Psi^{app} \right\rangle = \sum_i \sum_j C_i^* C_j \left\langle \Psi_i \middle| H \middle| \Psi_j \right\rangle = \sum_i \sum_j E_j C_i^* C_j \left\langle \Psi_i \middle| \Psi_j \right\rangle = \sum_i E_i \left| C_i \right|^2$$

Il en découle :

$$E^{app} - E_0 = \sum_i E_i \left| C_i \right|^2 - E_0 = \sum_i E_i \left| C_i \right|^2 - E_0 \sum \left| C_i \right|^2 = \sum_i \left(E_i - E_0 \right) \left| C_i \right|^2$$

$$= \left(E_0 - E_0 \right) \left| C_0 \right|^2 + \sum_{i \neq 0} \left(E_i - E_0 \right) \left| C_i \right|^2 = \sum_{i \neq 0} \left(E_i - E_0 \right) \left| C_i \right|^2$$

Comme la différence $(E_i - E_0)$ est nécessairement positive, on a ainsi prouvé le théorème des variations :

$$E^{app} - E_0 \geq 0 \Rightarrow E^{app} \geq E_0$$

Une autre façon de considérer le théorème des variations est de dire que l'énergie approchée ne peut être inférieure à l'énergie expérimentale. Cette formulation a pour implication que, si nous choisissons plusieurs fonctions d'essai, celle qui aura l'énergie associée la plus basse sera la plus proche de la fonction d'onde exacte du problème.

5.2. AMELIORATION DES FONCTIONS DU MODELE INDEPENDANT: L'EFFET D'ECRAN

Le théorème des variations établit que la valeur moyenne énergétique de toute fonction d'onde approchée est supérieure à la valeur expérimentale correspondante.

Nous l'avons vérifié dans l'état fondamental de l'atome d'hélium avec la fonction d'onde du modèle indépendant. Cette fonction d'onde est un produit simple des deux fonctions hydrogénoïdes $1s$ de He^+ et n'a pas de relation directe avec le problème qui nous concerne. Dans le raisonnement que nous avons suivi, elle est une fonction d'onde exacte du modèle indépendant. Vis-à-vis de l'hamiltonien exact, nous savons qu'elle est une fonction d'onde approchée; le théorème des variations nous indique que l'énergie associée est une borne supérieure de la valeur expérimentale mais ne précise pas si l'approximation est judicieuse ou non.

La réponse à ce dilemme revient à généraliser la forme de la fonction d'onde. Au lieu de prendre comme orbitales de base les solutions hydrogénoïdes de He^+ où l'exposant est égal à la charge nucléaire (Z=2), nous considérons cet exposant (ζ) comme un paramètre et, pour la famille des fonctions 1s approchées par une seule fonction exponentielle, la meilleure fonction, en accord avec le théorème des variations, sera déterminée par minimisation de l'énergie associée.

En d'autres termes, on examine la classe de fonctions d'onde définie par :

$$\Psi^0(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = 1s(\mathbf{r}_1)\,1s(\mathbf{r}_2) \qquad \text{avec} \quad 1s(\mathbf{r}_i) = \frac{\zeta^{3/2}}{\sqrt{\pi}}\exp\left(-\zeta|\mathbf{r}_i|\right)$$

et on détermine la "meilleure" fonction de cette classe en minimisant l'énergie associée, $E_0(\zeta)$:

$$E_0(\zeta) = \int\int \Psi_0(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) H(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) \Psi_0(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\} \, d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2$$

$$= \int\int 1s(\mathbf{r}_1)1s(\mathbf{r}_2) \left\{ h^N(\mathbf{r}_1) + h^N(\mathbf{r}_2) + \frac{1}{|\mathbf{r}_{12}|} \right\} 1s(\mathbf{r}_1)1s(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2$$

En tenant compte des conditions de normalisation des fonctions de base:

$$\int 1s^2(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i = 1$$

on obtient l'expression de l'énergie en fonction des intégrales cinétiques, d'attraction nucléaire et de répulsion électronique :

$$E(\zeta) = 2\int 1s(\mathbf{r}) \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 \right] 1s(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + 2(-2)\int 1s(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r}|} 1s(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$+ \int\int 1s(\mathbf{r}_1)1s(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_{12}|} 1s(\mathbf{r}_1)1s(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2$$

Le calcul explicite des intégrales en fonction du paramètre ζ est possible; on obtient, en unités atomiques :

$$\left\langle 1s \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 \right| 1s \right\rangle = \frac{\zeta^2}{2}$$

$$\left\langle 1s \left| \frac{1}{|\mathbf{r}|} \right| 1s \right\rangle = \zeta$$

$$\left\langle 1s1s \left| 1s1s \right\rangle \right\rangle = \frac{5\zeta}{8}$$

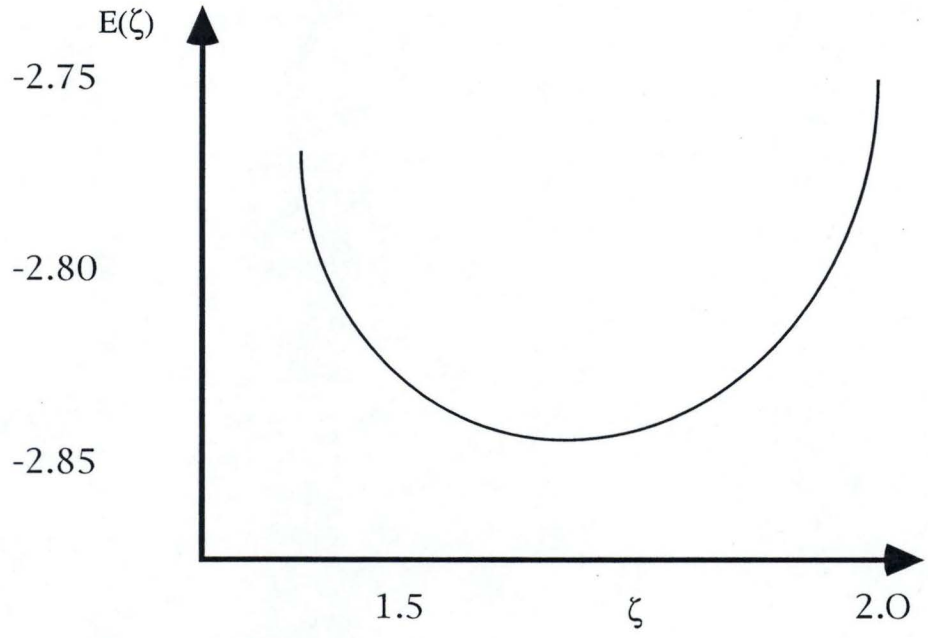
L'énergie associée à cette famille de fonction est ainsi:

$$E(\varsigma) = 2\frac{\varsigma^2}{2} + 2(-2)\varsigma + \frac{5\varsigma}{8} = \varsigma^2 - \frac{27}{8}\varsigma$$

En posant $\zeta = 2$, l'expression permet de retrouver, comme cas particulier, l'énergie obtenue avec la fonction d'onde du modèle indépendant.

$$E(\varsigma) = 4 - \frac{54}{8} = -\frac{22}{8} = -2.75 \text{ u.a.} = -74{,}8 \text{ eV}$$

L'équation est du second degré et est représentée dans la figure ci-dessous et détaillée dans le tableau 1.



Elle présente un minimum lorsque sa dérivée s'annule, soit :

$$\frac{dE}{d\varsigma} = 2\varsigma - \frac{27}{8} = 0$$

$$\varsigma_{min} = \frac{27}{16} = 1.6875$$

Pour cette valeur de ζ, on obtient la meilleure valeur énergétique possible dans la famille choisie :

$E(\zeta=1.6875)$ = -2.84766 u.a. = - 77.49 eV

En résumé, ce modèle nous permet d'obtenir une énergie de -77.49 eV qui ne diffère plus que de 1.53 eV par rapport à la valeur expérimentale (-79.01 eV).

Tableau 1: Energies des fonctions d'onde $1s^2$

ζ	$E(\zeta)$ en u.a	$E(\zeta)$en eV
1.4	-2.765000	-75.2401
1.5	-2.812500	-76.5326
1.6	-2.840000	-77.2810
1.6875	**-2.847656**	**-77.4893**
1.7	-2.847500	-77.4850
1.8	-2.835000	-77.1449
1.9	-2.802500	-76.2605
2.0	-2.750000	-74.8319

Une interprétation semi-classique est souvent donnée de cette optimisation. Tout se passe en effet comme si dans le modèle indépendant, on tenait compte de la présence du second électron en diminuant la charge nucléaire (effet d'écran). Dans le cas de l'atome d'Hélium, le second électron compense la charge nucléaire par un écrantage σ égal à 0.3125. La charge effective est ainsi (en arrondissant à la deuxième décimale) :

$$Z^{eff} = Z - \sigma = 2 - 0.31 = 1.69$$

Remarquons aussi pour justifier cette interprétation que si on introduit la valeur optimisée ($\zeta = 1.6875$) dans la formule qui relie l'énergie d'une orbitale hydrogénoïde (c'est-à-dire n'incluant pas d'effet de répulsion électronique) à la charge nucléaire, on obtient une valeur égale à l'énergie optimisée en tenant compte explicitement de la répulsion électronique :

$$E = 2\varepsilon_{1s} = -2\mathrm{R}\frac{\zeta^2}{n^2} = -2\frac{1}{2}\frac{1.6875^2}{1^2} = -2.847656 \text{ u.a.} = -77.49 \text{ eV}$$

Exercice: A partir des intégrales précédentes, il est possible de recalculer l'énergie de l'atome d'hydrogène. On trouve:

$$E_H = \langle 1s|-\frac{1}{2}\nabla^2|1s\rangle - \langle 1s|\frac{1}{|\mathbf{r}|}|1s\rangle = \frac{\zeta^2}{2} - \zeta$$

En posant ζ=1, on retrouve le résultat attendu : E_H = -0.5 u.a. = -13.6 eV. Le théorème des variations permet aussi de retrouver cette meilleure valeur de ζ. En effet, en cherchant la valeur de ζqui minimise l'énergie totale, on obtient :

$$\frac{dE}{d\zeta} = \frac{d\left(\frac{\zeta^2}{2} - \zeta\right)}{d\zeta} = \zeta - 1 = 0 \qquad \text{Soit} \qquad \zeta_{\min} = 1$$

6. UNE APPLICATION SEMI-QUANTITATIVE DE LA THEORIE DES ORBITALES : LA METHODE DE HÜCKEL

6.1. INTRODUCTION

Plus de soixante ans après sa formulation, la méthode de HÜCKEL reste un chef d'oeuvre de la chimie contemporaine. La clairvoyance dans la formulation de ses approximations, le schéma numérique simple, accessible au crayon du chercheur, aidé de sa règle à calculer dans les cas les plus compliqués, l'importance des concepts qu'elle a suscités, lui donne la première place dans l'interprétation des phénomènes physico-chimiques.

Le revers de la médaille est qu'il est devenu périlleux d'exposer cette méthode. Une première approche consiste à formuler ses approximations. Le lecteur ne peut qu'y faire confiance ; mais, ne fait-il pas aussi confiance aux approximations de l'atome de BOHR ou, encore plus, à l'exposé des postulats de la mécanique quantique. Une autre approche classique dans les années soixante était de faire appel à toute la justification de la théorie des orbitales par la méthode du champ auto-cohérent, d'en déduire une forme applicable aux seuls électrons π et de montrer que l'utilisation d'une base d'orbitales orthogonalisée, dite "de LÖWDIN", revenait à présumer des éléments de matrice paramétrisables simplement dans le cas d'hydrocarbures insaturés et conjugués.

Nous avons choisi une voie intermédiaire. Partant des concepts rigoureux établis jusqu'ici, nous introduirons les approximations de la méthode de HÜCKEL à partir de raisonnements simples. Mais nous irons plus loin. La méthode de HÜCKEL permettra d'établir quelques approches numériques et matricielles dont bénéficieront des procédés nettement plus complexes.

Notre admiration pour HÜCKEL se manifestera aussi par la traduction française d'une interview initialement réalisée en allemand et traduite en anglais dans le *Journal of Chemical Education.*

6.2. L'APPROXIMATION π : UN CONCEPT UTILE MAIS LIMITE

La méthode de HÜCKEL comme plusieurs des techniques introduites plus tard implique l'approximation π. À strictement parler, celle-ci n'est qu'une tentative de réduire la complexité d'un problème de chimie quantique en réduisant le nombre d'électrons auxquels on s'intéressee et dès lors, la taille de la base de fonctions atomiques.

Qualitativement, l'approximation π ne s'applique qu'aux systèmes strictement insaturés ou conjugués. La distinction s'explique, par exemple, par la théorie des loges électroniques telle qu'elle découle des conclusions de notre étude sur les molécules biatomiques. Dans une molécule,

on distingue des couches internes encore dites *de cœur* ou couches **K** et des couches de liaison, chacune occupée par une paire d' électrons.

Dans cette définition, une molécule saturée est une molécule où le nombre d'électrons correspond au nombre de places disponibles pour assurer en toute sécurité la liaison chimique.

Soit trois exemples d'hydrocarbures dits "saturés", le *méthane*, l'*éthane* et le *propane*.

méthane	**1** carbone	**6** électrons	**1** couche de cœur	**2** électrons
CH_4	**4** hydrogènes	**4** électrons	**4** liaisons C—H	**8** électrons
	Total	**10** électrons	**Total**	**10** électrons
éthane	**2** carbones	**12** électrons	**2** couches de cœur	**4** électrons
C_2H_6	**6** hydrogènes	**6** électrons	**1** liaison C—C	**2** électrons
			6 liaisons C—H	**12** électrons
	Total	**18** électrons	**Total**	**18** électrons
propane	**3** carbones	**18** électrons	**3** couches de cœur	**6** électrons
C_3H_8	**8** hydrogènes	**8** électrons	**2** liaisons C—C	**4** électrons
			8 liaisons C—H	**16** électrons
	Total	**26** électrons	**Total**	**26** électrons

Dans les hydrocarbures saturés, les places disponibles sont naturellement occupées par des paires d'électrons qui se placent sur ou entre les cœurs atomiques pour neutraliser les répulsions nucléaires. Ces électrons ont une probabilité de présence importante entre les noyaux atomiques : ce sont des électrons σ.

La situation est différente dans une molécule insaturée comme l'*éthylène*, le *butadiène* ou le *benzène*. Dans ces trois cas, les liaisons "nécessaires" sont assurées par une partie des électrons disponibles. Comme précédemment, les premiers arrivés se placent naturellement sur ou entre les coeurs atomiques; ce sont les électrons σ des molécules insaturées. Dans le cas de la liaison carbone-carbone, ils assurent la partie simple, la partie σ, le premier trait de la liaison **C—C**. Par contre, il reste un excédent d'électrons qui n'ont plus de place privilégiée dans la molécule. Ces électrons vont se placer de part et d'autre du plan moléculaire avec une probabilité de présence nulle dans le plan de la molécule. Ce sont des électrons décrits par des fonctions d'onde antisymétrique qui interdisent leur présence dans le plan moléculaire; ils seront décrits naturellement par des orbitales antisymétriques comme les orbitales **2p** perpendiculaires au plan de la molécule; ce sont les électrons π, ils assurent la partie insaturée, "délocalisable", le second trait de la liaison **C = C**.

éthylène	**2** carbones	**12** électrons	**2** couche de cœur	**4** électrons
C_2H_4	**4** hydrogènes	**4** électrons	**1** liaison C—C	**2** électrons
			4 liaisons C—H	**8** électrons
			Sous-total	**14** électrons σ
			Solde	**2** électrons π
	Total	**16** électrons	**Total**	**16** électrons
butadiène	**4** carbones	**24** électrons	**4** couches de cœur	**8** électrons
C_4H_6	**6** hydrogènes	**6** électrons	**3** liaison C—C	**6** électrons
			6 liaisons C—H	**12** électrons
			Sous-total	**26** électrons σ
			Solde	**4** électrons π
	Total	**30** électrons	**Total**	**30** électrons
benzène	**6** carbones	**36** électrons	**6** couches de cœur	**12** électrons
C_6H_6	**6** hydrogènes	**6** électrons	**6** liaisons C—C	**12** électrons
			6 liaisons C—H	**12** électrons
			Sous-total	**36** électrons σ
			Solde	**6** électrons π
	Total	**42** électrons	**Total**	**42** électrons

Dans le cas de molécules planaires où interviennent des liaisons doubles , le nombre d'électrons π se calcule en admettant que chaque atome contribue à trois loges de liaison. Si les loges interviennent pour une liaison chimique entre atome, elles sont dites partagées et l'atome ne contribue que pour un seul électron σ. Lorsque la loge n'est pas partagée, c'est le cas des paires libres, l'atome contribue pour deux électrons σ. Le nombre total d'électrons π apporté par un atome au système moléculaire est ainsi donné par la formule : $\mathbf{n = n_v - n_{l.p.} - 2\, n_{l.np}}$ où $\mathbf{n_v}$ est le nombre d'électrons de valence, $\mathbf{n_{l.p.}}$ le nombre de loges partagées et $\mathbf{n_{l.np}}$ le nombre de loges non partagées.

Il est intéressant de calculer le nombre d'électrons π portés par les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène dans des molécules comme la *pyridine*, le *pyrrole*, l'*adénine*, la *thymine*, la *guanine* ou la *cytosine*. Ainsi, l'azote de la pyridine possède une paire libre d'électrons σ et un seul électron π. Le pyrrole, par contre, possède une paire d'électrons π qui s'intègre dans le système des six électrons π de la molécule de pyrrole et qui n'a rien à voir, même si l'expression est souvent improprement utilisée, avec une paire d'électrons libres, qui seraient normalement σ.

Qualitativement, le fait que les électrons π se placent quelque peu en dehors du squelette σ les rendra moins attirés par le squelette moléculaire.

À titre d'exemple, le spectre énergétique de la molécule d'éthylène sera formé de deux niveaux destinés à "occuper" les **4** électrons fortement liés des couches internes, d'énergie très stable, très négative (environ **-11** u.a.). Viendront ensuite les **5** niveaux orbitalaires qui décrivent les

électrons σdes liaisons C—C et C—H. Ils sont d'énergie nettement moins négative que les précédents (entre -1 et 0,5 u.a.). Le niveau π est le dernier occupé. Les 4 électrons internes et par les 10 électrons σfaisant écranaux charges nucléaires, ces électrons sont moins liés, plus délocalisables. Ils sont les premiers à entrer en jeu dans les mécanismes physico-chimiques.

De plus, en accord avec la théorie des perturbations, la majorité des propriétés électroniques est déterminée par des différences d'énergie et, en conséquence, par les excitations qui mettent en jeu les plus faibles différences énergétiques. Les transitions $\sigma - \sigma^*$ étant importantes, les modifications provoquées par les électrons σ sont faibles par rapport aux perturbations introduites par les transitions $\pi - \pi^*$ plus faibles. Il est donc normal de "geler" les électrons σ et de les grouper avec les cœurs ioniques. Il y a ainsi une certaine justification physique à ne considérer que les électrons π dans une méthode qui se veut être une première approche de la réalité. Il est cependant évident que l'argumentation n'est justifiée que dans le calcul des propriétés physiques dont les électrons π sont principalement responsables.

Quantitativement, les idées de l'approximation **L.C.A.O.** que nous avons développées dans le cas de la molécule d'hydrogène s'étendent naturellement ici.

Nous avions utilisé une base, souvent qualifiée de minimale. Il s'agit d'une base qui n'utilise que les orbitales occupées dans l'état fondamental des atomes de la molécule. Pour la molécule d'hydrogène, c'étaient les orbitales **1s** de l'atome d'hydrogène ; pour la molécule d'éthylène, ce seront les orbitales **1s** pour chacun des atomes d'hydrogène, les orbitales **1s**, **2s**, $\mathbf{2p_x}$, $\mathbf{2p_y}$ et $\mathbf{2p_z}$ pour chacun des atomes de carbone.

Les orbitales moléculaires sont donc pour l'éthylène des combinaisons linéaires de 14 orbitales atomiques. Le système d'équations et le déterminant séculaires sont d'ordre 14. Leur résolution fournit 14 orbitales moléculaires parmi lesquelles 8 sont doublement occupées et les 6 autres, souvent dénommées virtuelles, restent inoccupées dans l'état fondamental de la molécule.

La structure planaire de la molécule insaturée et le choix des orbitales de base simplifie énormément la solution du problème. En prenant pour plan moléculaire le plan **x—y**; les orbitales **1s** des atomes d'hydrogène et **1s**, **2s**, $\mathbf{2p_x}$ et $\mathbf{2p_y}$ des atomes de carbone, soit 12 orbitales au total, ont une probabilité de présence non nulle dans le plan moléculaire. Ce sont 12 orbitales atomiques de type σ. Seules les 2 orbitales $\mathbf{2p_z}$ n'ont dans le plan moléculaire aucune probabilité de présence . De plus, comme la molécule est plane, les éléments de matrice entre orbitales atomiques de type σ et de type π sont nulles par symétrie.

Le déterminant est ainsi factorisable en deux blocs σ et π. Les orbitales atomiques σ ne donnent naissance qu'à des orbitales moléculaires de même type : comme il y 12 orbitales atomiques σ, il y a, 12 orbitales moléculaires σ. Les deux orbitales de type π fournissent les deux orbitales moléculaires π et π* de la molécule d'éthylène.

D'un point de vue mathématique, les orbitales σ et π sont donc rigoureusement découplées dans le système et le déterminant séculaires. Il y a donc une justification mathématique à les étudier séparément et à ne considérer que les seuls électrons π.

L'approximation repose sur cette dernière hypothèse. Au lieu de considérer l'ensemble des **16** électrons de la molécule d'éthylène dans une base minimale de **14** orbitales atomiques, on n'étudiera que les deux seuls électrons π, dans une base d'une orbitale $2p_z$ par atome de carbone. Nous donnons dorénavant à cette orbitale le nom de $2p_\pi$.

La résolution d'un déterminant d'ordre **14** est ramenée à la résolution d'un déterminant d'ordre **2** !

Le reste des approximations de HÜCKEL est simple à formuler mais difficile à justifier. Nous les admettrons comme telles :

- Les éléments diagonaux sont tous égaux à α. Ce choix se justifie par le fait que les atomes de carbone ont pratiquement le même environnement dans une molécule insaturée (**1** cœur interne, **3** loges de liaison σ).
- Les fonctions $2p_\pi$ décroissent exponentiellement. Elles n'ont de valeur importante qu'au voisinage de l'atome sur lequel elles sont centrées.
- Les éléments non diagonaux sont égaux à β si les atomes sur lesquels sont centrées les orbitales $2p_\pi$ sont liés chimiquement. Ils sont nuls dans le cas contraire. À nouveau, la justification repose sur la similitude de l'environnement du carbone dans une molécule insaturée avec le fait supplémentaire que les longueurs de liaison entre atomes voisins dans une molécule conjuguée couvrent une gamme relativement restreinte de valeurs (**1,34** à **1,44** Å).
- La décroissance exponentielle des fonctions $2p_\pi$ justifie que les interactions entre orbitales localisées sur des atomes qui ne sont pas voisins soient négligeables.
- Enfin, la base est supposée être orthogonale de telle manière que les intégrales de recouvrement soient nulles :

$$\langle 2p_{\pi a} | h | 2p_{\pi a} \rangle = \alpha$$

$$\langle 2p_{\pi a} | h | 2p_{\pi b} \rangle = \beta \quad \text{si les atomes a et b sont liés chimiquement}$$

$$= 0 \quad \text{si les atomes a et b ne sont pas chimiquement liés}$$

$$\langle 2p_{\pi a} | 2p_{\pi a} \rangle = 1$$

$$\langle 2p_{\pi a} | 2p_{\pi b} \rangle = 0$$

L'ensemble de ces approximations autorise la résolution facile des systèmes et déterminants séculaires de la méthode de HÜCKEL.

6.3. UNE PRESENTATION DE LA METHODE DE HÜCKEL A PARTIR DE LA METHODE L.C.A.O : L'EXEMPLE DE L'ETHYLENE

Une bonne introduction à la technique d'écriture des systèmes et des déterminants de HÜCKEL ainsi qu'à leur solution est de procéder à la résolution parallèle du cas de la molécule d'hydrogène et de la molécule d'éthylène. Les deux systèmes, dans l'approximation choisie, ne comportent que deux électrons : σ pour l'hydrogène, π pour l'éthylène.

Hydrogène	**Èthylène**
H—H	**$H_2C = CH_2$**

a b

$$\phi = c_a 1s_a + c_b 1s_b$$

$$c_a(\alpha - E) + c_b(\beta - ES) = 0$$
$$c_a(\beta - ES) + c_b(\alpha - E) = 0$$

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

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}\left[1s_a + 1s_b\right]$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}\left[1s_a - 1s_b\right]$$

$$\varepsilon_1 = \frac{\alpha + \beta}{1+S}$$

$$\varepsilon_2 = \frac{\alpha - \beta}{1-S}$$

$1\sigma_u$ ----------

$1\sigma_g$ ----------

a b

$$\phi = c_a 2p_{\pi a} + c_b 2p_{\pi b}$$

$$c_a(\alpha - E) + c_b(\beta) = 0$$
$$c_a(\beta) + c_b(\alpha - E) = 0$$

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

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[2p_{\pi a} + 2p_{\pi b}\right]$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[2p_{\pi a} - 2p_{\pi b}\right]$$

$$\varepsilon_1 = \alpha + \beta$$

$$\varepsilon_2 = \alpha - \beta$$

π^* ----------

π ----------

σ ----------

K ======

6.4. UNE PRESENTATION FORMELLE DE LA METHODE DE HÜCKEL : L'EXEMPLE DE LA MOLECULE DE BUTADIENE

Comme la molécule d'éthylène, la molécule de butadiène est plane. Chaque atome de carbone est entouré de trois voisins (deux hydrogènes et un carbone ou deux carbones et un hydrogène). Dans le cadre de l'approximation **π**, nous ne décrirons parmi les **30** électrons que les **4** électrons **π** portés par chacun des atomes de carbone; ces **4** électrons évoluent dans le champ des atomes d'hydrogène et des "cœurs" de carbone (électrons des couches **K** des carbone et des liaisons **σ**).

Les orbitales moléculaires **π** sont des combinaisons linéaires des quatre orbitales atomiques $2p_z$ (ou $2p_\pi$) centrées sur les atomes de carbone. On les désignera dans la suite par χ_1, χ_2, χ_3 et χ_4 :

$$\begin{aligned}\phi &= c_a\, 2p_{\pi a} + c_b\, 2p_{\pi b} + c_c\, 2p_{\pi c} + c_d\, 2p_{\pi d} \\ &= c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + c_3\chi_3 + c_4\chi_4\end{aligned}$$

En multipliant comme précédemment l'équation monoélectronique alternativement par χ_1, χ_2, χ_3 et χ_4 et en intégrant sur tout l'espace, on obtient le système d'équations :

$$(1)\quad c_1\int \chi_1 h \chi_1 d\tau + c_2\int \chi_1 h \chi_2 d\tau + c_3\int \chi_1 h \chi_3 d\tau + c_4\int \chi_1 h \chi_4 d\tau = \varepsilon\left[c_1\int \chi_1 \chi_1 d\tau + c_2\int \chi_1 \chi_2 d\tau + c_3\int \chi_1 \chi_3 d\tau + c_4\int \chi_1 \chi_4 d\tau\right]$$

$$(2)\quad c_1\int \chi_2 h \chi_1 d\tau + c_2\int \chi_2 h \chi_2 d\tau + c_3\int \chi_2 h \chi_3 d\tau + c_4\int \chi_2 h \chi_4 d\tau = \varepsilon\left[c_1\int \chi_2 \chi_1 d\tau + c_2\int \chi_2 \chi_2 d\tau + c_3\int \chi_2 \chi_3 d\tau + c_4\int \chi_2 \chi_4 d\tau\right]$$

$$(3)\quad c_1\int \chi_3 h \chi_1 d\tau + c_2\int \chi_3 h \chi_2 d\tau + c_3\int \chi_3 h \chi_3 d\tau + c_4\int \chi_3 h \chi_4 d\tau = \varepsilon\left[c_1\int \chi_3 \chi_1 d\tau + c_2\int \chi_3 \chi_2 d\tau + c_3\int \chi_3 \chi_3 d\tau + c_4\int \chi_3 \chi_4 d\tau\right]$$

$$(4)\quad c_1\int \chi_4 h \chi_1 d\tau + c_2\int \chi_4 h \chi_2 d\tau + c_3\int \chi_4 h \chi_3 d\tau + c_4\int \chi_4 h \chi_4 d\tau = \varepsilon\left[c_1\int \chi_4 \chi_1 d\tau + c_2\int \chi_4 \chi_2 d\tau + c_3\int \chi_4 \chi_3 d\tau + c_4\int \chi_4 \chi_4 d\tau\right]$$

En introduisant les approximations de Hückel :

- $\langle 2p_{\pi a} | h | 2p_{\pi a} \rangle = \int \chi_p h \chi_p d\tau = \alpha$
- $\langle 2p_{\pi a} | h | 2p_{\pi b} \rangle = \int \chi_p h \chi_q d\tau = \beta$ si les atomes sur lesquels sont centrés les orbitales χ_p et χ_q sont liés chimiquement
  $= 0$ si les atomes sur lesquels sont centrés les orbitales χ_p et χ_q ne sont pas liés chimiquement.
- $\langle 2p_{\pi a} | 2p_{\pi a} \rangle = \int \chi_p h \chi_p d\tau = 1$

- $< 2p_{\pi a} | 2p_{\pi b} > = \int \chi_p \, h \, \chi_q \, d\tau = 0 \qquad si \;\; p \neq q$

on obtient :

$$
\begin{aligned}
(1) \quad & c_1 \alpha + c_2 \beta + c_3 \times 0 + c_4 \times 0 = \varepsilon \left[c_1 \times 1 + c_2 \times 0 + c_3 \times 0 + c_4 \times 0 \right] \\
(2) \quad & c_1 \beta + c_2 \alpha + c_3 \beta + c_4 \times 0 = \varepsilon \left[c_1 \times 0 + c_2 \times 1 + c_3 \times 0 + c_4 \times 0 \right] \\
(3) \quad & c_1 \times 0 + c_2 \beta + c_3 \alpha + c_4 \beta = \varepsilon \left[c_1 \times 0 + c_2 \times 0 + c_3 \times 1 + c_4 \times 0 \right] \\
(4) \quad & c_1 \times 0 + c_2 \times 0 + c_3 \beta + c_4 \alpha = \varepsilon \left[c_1 \times 0 + c_2 \times 0 + c_3 \times 0 + c_4 \times 1 \right]
\end{aligned}
$$

soit :

$$
\begin{aligned}
(1) \quad & c_1(\alpha - \varepsilon) + c_2 \beta & & & = 0 \\
(2) \quad & c_1 \beta + c_2(\alpha - \varepsilon) + c_3 \beta & & & = 0 \\
(3) \quad & & c_2 \beta + c_3(\alpha - \varepsilon) + c_4 \beta & & = 0 \\
(4) \quad & & & c_3 \beta + c_4(\alpha - \varepsilon) & = 0
\end{aligned}
$$

Ce système séculaire n'est compatible que si le déterminant associé est nul :

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

Il fournit les énergies des quatre orbitales moléculaires :

$$
\begin{aligned}
\varepsilon_1 &= \alpha + 1{,}618\,\beta \\
\varepsilon_2 &= \alpha + 1{,}618\,\beta \\
\varepsilon_3 &= \alpha - 1{,}618\,\beta \\
\varepsilon_4 &= \alpha - 1{,}618\,\beta
\end{aligned}
$$

Il est bon de remarquer au passage que les valeurs des deux coefficients **1,618** et **0,618** sont les nombres d'or définis rigoureusement par l'expression :

$$
1{,}618 = \left| \frac{1+\sqrt{5}}{2} \right| \qquad 0{,}618 = \left| \frac{1-\sqrt{5}}{2} \right|
$$

Nous aborderons plus longuement en intermède les nombres d'or dans le paragraphe suivant. Disons déjà qu'ils ont les propriétés rigoureuses qui nous serviront dans un instant :

$$
1{,}618^2 = 2{,}618 = 1 + 1{,}618 \qquad \frac{1}{1{,}618} = 0{,}618 = 1{,}618 - 1
$$

$$\left(\frac{1+\sqrt{5}}{2}\right)^2 = \frac{1+5+2\sqrt{5}}{4} = 1+\frac{1+\sqrt{5}}{2}$$

$$\frac{2}{1+\sqrt{5}} = \frac{2\left(1-\sqrt{5}\right)}{\left(1+\sqrt{5}\right)\left(1-\sqrt{5}\right)} = \frac{\sqrt{5}-1}{2} = \frac{1+\sqrt{5}}{2}-1$$

En faisant appel à la condition de normalisation de chacune des orbitales moléculaires auxquelles nous ajouterons donc un second indice qui se rapportera à la numérotation de l'orbitale moléculaire, le premier se référant maintenant à la numérotation de l'orbitale atomique de base, nous avons :

$$\begin{aligned}\int \phi_j \phi_j &= \int \left(c_{aj} 2p_{\pi a} + c_{bj} 2p_{\pi b} + c_{cj} 2p_{\pi c} + c_{dj} 2p_{\pi d}\right) \\ &\quad \times \left(c_{aj} 2p_{\pi a} + c_{bj} 2p_{\pi b} + c_{cj} 2p_{\pi c} + c_{dj} 2p_{\pi d}\right) d\tau \\ &= \int \left(c_{1j}\chi_1 + c_{2j}\chi_2 + c_{3j}\chi_3 + c_{4j}\chi_4\right)\left(c_{1j}\chi_1 + c_{2j}\chi_2 + c_{3j}\chi_3 + c_{4j}\chi_4\right) d\tau \\ &= 1\end{aligned}$$

La double somme qui apparaît intrinsèquement sous le signe d'intégration se réduit à une simple somme par la condition d'orthogonalité des orbitales atomiques de base de la méthode de HÜCKEL. Seules subsistent les contributions diagonales et compte tenu de la normalisation des orbitales atomiques, la condition de normalisation d'une orbitale moléculaire se ramène à la condition que la somme des carrés correspondants soit égale à l'unité :

$$\begin{aligned}\int \phi_j \phi_j &= \int \left(c_{1j}\chi_1 + c_{2j}\chi_2 + c_{3j}\chi_3 + c_{4j}\chi_4\right)\left(c_{1j}\chi_1 + c_{2j}\chi_2 + c_{3j}\chi_3 + c_{4j}\chi_4\right) d\tau \\ &= c_{1j}c_{1j}\int \chi_1\chi_1\, d\tau + c_{2j}c_{2j}\int \chi_2\chi_2\, d\tau + c_{3j}c_{3j}\int \chi_3\chi_{33}\, d\tau + c_{4j}c_{4j}\int \chi_4\chi_4\, d\tau \\ &= c_{1j}c_{1j} + c_{2j}c_{2j} + c_{3j}c_{3j} + c_{4j}c_{4j} \\ &= c_{1j}^{\,2} + c_{2j}^{\,2} + c_{3j}^{\,2} + c_{4j}^{\,2} \\ &= 1\end{aligned}$$

Après quelques manipulations décrites brièvement ci-dessous, on obtient la forme des quatre orbitales moléculaires π de la molécule de butadiène :

$$\begin{aligned}\phi_1 &= 0{,}37\,\chi_1 + 0{,}60\,\chi_2 + 0{,}60\,\chi_3 + 0{,}37\,\chi_4 \\ \phi_2 &= 0{,}60\,\chi_1 + 0{,}37\,\chi_2 - 0{,}37\,\chi_3 - 0{,}60\,\chi_4 \\ \phi_3 &= 0{,}60\,\chi_1 - 0{,}37\,\chi_2 - 0{,}37\,\chi_3 + 0{,}60\,\chi_4 \\ \phi_1 &= 0{,}37\,\chi_1 - 0{,}60\,\chi_2 + 0{,}60\,\chi_3 - 0{,}37\,\chi_4\end{aligned}$$

La chimie quantique est basée sur une mécanique "ondulatoire". On retrouve ici la propriété que le nombre de noeuds dans l'orbitale (fonction d'onde à un électron) augmente avec l'énergie. On le constate dans la figure 16 où la valeur numérique du coefficient **L.C.A.O.** de chaque orbitale est représentée à la position atomique.

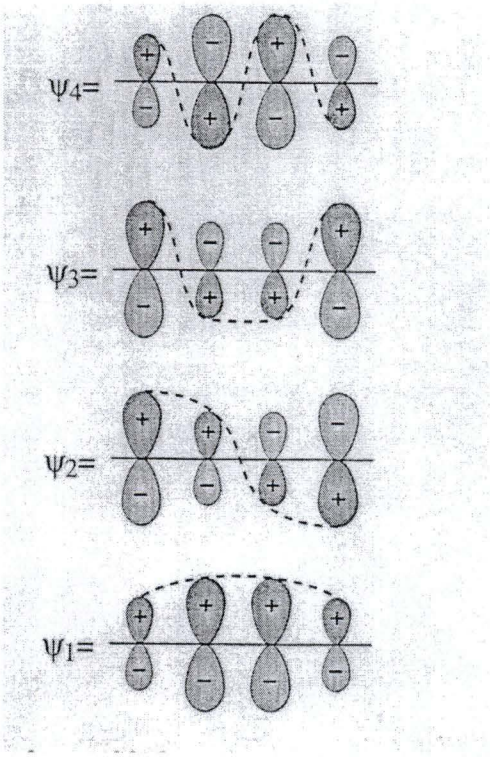


FIGURE 16 : représentation des orbitales du butadiène sous forme de vibrations fondamentales et harmoniques

À titre d'exemple, la résolution numérique ci-dessous des coefficients numériques de la première orbitale moléculaire π occupée de la molécule de butadiène :

$$\varepsilon_1 = \alpha + 1{,}618\,\beta \qquad\qquad \alpha - \varepsilon_1 = -1{,}618\,\beta$$

Le système des quatre équations rendu compatible par l'annulation du déterminant séculaire nous fournit des relations entre les quatre coefficients :

$$\begin{aligned}
&(1) \quad c_{11}(\alpha-\varepsilon_1) + c_{21}\beta = 0\\
&(2) \quad c_{11}\beta + c_{21}(\alpha-\varepsilon_1) + c_{31}\beta = 0\\
&(3) \quad c_{21}\beta + c_{31}(\alpha-\varepsilon_1) + c_{41}\beta = 0\\
&(4) \quad c_{31}\beta + c_{41}(\alpha-\varepsilon_1) = 0
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&(1) \quad -1{,}618\,c_{11} + c_{21}\beta = 0\\
&(2) \quad c_{11} - 1{,}618\,c_{21} + c_{31} = 0\\
&(3) \quad c_{21} - 1{,}618\,c_{31} + c_{41} = 0\\
&(4) \quad c_{31} - 1{,}618\,c_{41} = 0
\end{aligned}$$

$$(1) \quad -1{,}618\,c_{11} + c_{21} = 0 \qquad\qquad c_{21} = 1{,}618\,c_{11}$$

$$(2) \quad c_{11} - 1{,}618\,c_{21} + c_{31} = 0$$

$$\frac{c_{21}}{1,618} - 1,618\,c_{21} + c_{31} = 0$$

$$0,618\,c_{21} - 1,618\,c_{21} + c_{31} = 0 \qquad c_{12} = c_{13}$$

(2) $$c_{11} - 1,618\,c_{21} + c_{31} = 0$$

$$c_{11} - 1,618^2\,c_{11} + c_{31} = 0$$

$$\left(1 - 1,618^2\right)c_{11} + c_{31} = 0$$

$$-1,618\,c_{11} + c_{31} = 0 \qquad c_{31} = 1,618\,c_{11}$$

(4) $$c_{31} - 1,618\,c_{41} = 0 \qquad c_{31} = 1,618\,c_{41}$$

$$c_{11} = c_{41}$$

Ces relations se résument donc :

$$c_{21} = c_{31} = 1,618\,c_{11} = 1,618\,c_{41}$$

La normalisation fournit :

$$c_{11}^{\,2} + c_{21}^{\,2} + c_{31}^{\,2} + c_{41}^{\,2} = 1$$

$$c_{11}^{\,2}\left(1 + 1,618^2 + 1,618^2 + 1\right) = c_{11}^{\,2} \times 7,236$$

$$c_{11}^{\,2} = \frac{1}{7,236} = 0,138$$

$$c_{11} = c_{41} = 0,372 \qquad c_{21} = c_{31} = 0,601$$

$$\begin{aligned}\phi_1 &= c_{11}\,\chi_1 + c_{21}\,\chi_2 + c_{31}\,\chi_3 + c_{41}\,\chi_4 \\ &= 0,37\,\chi_1 + 0,60\,\chi_2 + 0,60\,\chi_3 + 0,37\,\chi_4\end{aligned}$$

La même démarche fournirait les coefficients des trois autres orbitales moléculaires **π**.

6.5. INTERMEDE : LE NOMBRE D'OR

Les architectes des pyramides et du parthénon semblent avoir fait du nombre d'or leur proportion privilégiée. Les artistes de la renaissance le redécouvrirent peut-être, Leonardo da VINCI, en particulier. C'est VITRUVE qui, le premier avait défini ce qu'il appelait la *sectio aurea*, la section d'or : "*Pour qu'un tout, partagé en parties inégales, paraisse beau, il doit y avoir entre la petite partie et la grande le même rapport qu'entre la grande et le tout.*"

Définissons le tout comme **C**, la petite partie comme **A** et la grande comme **B**, on a, à ce moment :

$$\frac{C}{B} = \frac{A+B}{B} = \frac{B}{A}$$

$$C = A+B = \frac{B^2}{A}$$

En posant **B** comme une section unitaire (**B = 1**) et en faisant appel à la relation ($C=B^2/A = 1/A$), il vient :

$$C = \frac{B^2}{A} = \frac{1}{A}$$

$$C = A+1 = \frac{1}{C}+1$$

$$C^2 = C+1$$

$$C^2 - C - 1 = 0$$

équation du second degré dont les racines sont : $C = \frac{1 \pm \sqrt{5}}{2}$

Les proportions précédentes deviennent :

$$\frac{C}{B} = \frac{1{,}618...}{1} = \frac{B}{A} = \frac{1}{0{,}618...}$$

$$C = A+B = 0{,}618...+1$$

Ce nombre d'or, **1,618033989...**, - on l'a vu, - possède des propriétés particulières. Élévé au carré, il est égal à **2** suivi des mêmes décimales et son inverse est égal à **0** suivi des mêmes décimales :

$$1{,}618033989...^2 = 2{,}618033989... \qquad \frac{1}{1{,}618033989...} = 0{,}618033989...$$

Le nombre d'or régit encore la série de FIBONACCI, définie comme la série des nombres dont chaque terme est la somme des deux précédents :

1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, 55, 89, 144, 233, 377, 610, ...

La succession des quotients d'un terme de la suite par le précédent tend vers une limite égale au nombre d'or, en l'encadrant de plus en plus près, alternativement par le dessus et par le dessous:

$$\frac{2}{1} = 2 \qquad \frac{3}{2} = 1{,}5 \qquad \frac{5}{3} = 1{,}66666...$$

$$\frac{8}{5} = 1{,}6 \qquad \frac{13}{8} = 1{,}625 \qquad \frac{21}{13} = 1{,}61538...$$

$$\frac{34}{21} = 1{,}61904... \qquad \frac{55}{34} = 1{,}61764... \qquad \frac{89}{55} = 1{,}61818...$$

Nous voyons ce nombre d'or apparaître dans le système conjugué le plus simple, le butadiène. Il est souvent évoqué et utilisé dans les sections d'oeuvres musicales. À titre d'exemple, citons Henri HALBREICH au sujet du troisième mouvement de la cinquième et dernière symphonie d'Arthur HONEGGER : "*... Et voici que soudain, des nuées grondantes, jaillit une sorte de grand choral diatonique des cors, porteur d'espoir, d'allure quasi grégorienne, au point exact de la section d'or (mesure 117)*".

On trouverait de nombreux autres exemples.

6.6. LA CONSTRUCTION DIRECTE DES DETERMINANTS DE HÜCKEL

6.7. LES PROPRIETES OBTENUES A PARTIR DES COEFFICIENTS L.C.A.O.

La définition des orbitales moléculaires π de HÜCKEL par l'approximation **L.C.A.O.** :

$$\phi_j = \sum_{p=1}^{n} c_{pj} 2p_{\pi p} = \sum_{p=1}^{n} c_{pj} \chi_p$$

la résolution du système séculaire de la méthode de HÜCKEL :

$$\sum_p \left(h_{pq} - \varepsilon \delta_{pq} \right) = 0 \qquad 1 \leq p \leq n \qquad 1 \leq q \leq n$$

et du déterminent séculaire de la méthode de HÜCKEL :

$$\left| h_{pq} - \varepsilon \delta_{pq} \right| = 0$$

fournit les résultats directs de la méthode de HÜCKEL . Ce sont, d'une part, les énergies des orbitales moléculaires π, exprimées sous la forme :

$$\varepsilon_i = \alpha + m_j \beta$$

et, d'autre part, les coefficients **L.C.A.O.** des orbitales atomiques $\mathbf{2p_\pi}$ dans les orbitales moléculaires π :

$$\phi_j = \sum_p c_{pj} \chi_p$$

Numériquement, il est intéressant de voir comment les différents paramètres énergétiques ($\mathbf{m_j}$) et orbitalaires ($\mathbf{c_{pi}}$) permettent d'obtenir des informations sur les propriétés physico-chimiques des molécules.

Les données énergétiques donnent principalement accès à des renseignements sur :

- les énergies totales, les chaleurs d'atomisation, de réaction et les énergies de liaison,
- les énergies de transition et les spectres électroniques,
- les potentiels d'ionisation,
- les affinités électroniques.

tandis que les coefficients **L.C.A.O.** permettent d'atteindre les principales grandeurs de structures :

- les densités élecroniques,
- les charges électroniques et moments dipolaires,
- les longueurs et forces des liaisons

6.7.1. Les charges électroniques

Les charges électroniques et les indices de liaison, étudiés dans le paragraphe suivant, sont des paramètres théoriques relatifs à la structure électronique. Les charges donnent une mesure de la répartition des électrons π sur les noyaux et les indices de liaison une mesure de la densité électronique entre les noyaux.

L'exposé prendra d'abord comme exemple de ces concepts un cas particulier simple. Les expressions déduites seront ensuite généralisées.

La densité électronique associée à une orbitale moléculaire correspond, au sens du premier postulat de la mécanique quantique, au carré de la fonction d'onde monoélectronique. Les charges électroniques sont un découpage de la densité électronique.

Si le système comporte plusieurs orbitales, éventuellement occupées par un ou deux électrons, il est nécessaire de sommer sur les orbitales occupées et de multiplier par le facteur adéquat (**1** ou **2**, suivant que l'orbitale est simplement ou doublement occupée) pour décrire correctement la densité électronique π totale.

Ainsi, dans le cas de la molécule d'éthylène, une seule orbitale moléculaire est doublement occupée par la paire d'électrons π :

$$\phi_1 = \sum_{p=1}^{2} c_{p1}\chi_p = c_{11}\chi_1 + c_{21}\chi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_2$$

Puisque une seule orbitale moléculaire est doublement occupée, la densité électronique totale est, dans le cas particulier :

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{r}) = 2\,\phi_1(\mathbf{r})^2 &= 2\left[c_{11}\chi_1(\mathbf{r}) + c_{21}\chi_2(\mathbf{r})\right]^2 \\ &= 2\,c_{11}^{\,2}\chi_1^{\,2}(\mathbf{r}) + 2\,c_{21}^{\,2}\chi_2^{\,2}(\mathbf{r}) + 2\times 2\,c_{11}\,c_{21}\chi_1(\mathbf{r})\chi_2(\mathbf{r})\end{aligned}$$

L'intégration sur tout l'espace doit nous restituer le nombre total d'électrons π de la molécule d'éthylène, soit **2** :

$$\begin{aligned}\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} &= 2\int \phi_1(\mathbf{r})^2\, d\mathbf{r} \\ &= 2\int\left[c_{11}\chi_1(\mathbf{r}) + c_{21}\chi_2(\mathbf{r})\right]^2 dr \\ &= 2c_{11}^{\,2}\int \chi_1^{\,2}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + 2\times 2\,c_{11}\,c_{21}\int \chi_1(\mathbf{r})\,\chi_2(\mathbf{r})dr + 2c_{21}^{\,2}\int \chi_2^{\,2}(\mathbf{r})dr \\ &= 2c_{11}^{\,2}\times 1 + 2\times 2\,c_{11}\,c_{21}\times 0 + 2c_{21}^{\,2}\times 1 \\ &= 2c_{11}^{\,2} + 2c_{21}^{\,2} \\ &= 2\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 + 2\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 \\ &= 2\end{aligned}$$

L'intérêt de cette formule n'est pas de démontrer une trivialité mais bien de montrer que la densité électronique totale (**2** électrons π) est la somme d'une charge électronique (**2** $\mathbf{c_{11}^2}$) apportée

par la première orbitale atomique χ_1 (centrée sur le premier noyau) et d'une seconde charge électronique ($2\,c_{12}^2$) apportée par la seconde orbitale atomique χ_2 centrée sur le second noyau . Nous appelons ces charges q_1 et q_2 :

$$q_1 = 2c_{11}^{\,2} = 2\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1 \qquad q_2 = 2c_{21}^{\,2} = 2\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1$$

En généralisant les expressions, on obtient :

$$\begin{aligned}
\rho_\pi(\mathbf{r}) &= \sum_{j=1}^{occ} n_j \phi_j^{\,2}(\mathbf{r}) \\
&= \sum_{j=1}^{occ} n_j \left(\sum_{p=1}^{n} c_{pj} \chi_p(\mathbf{r}) \right)^2 \\
&= \sum_{j=1}^{occ} n_j \left(\sum_{p=1}^{n} \sum_{q=1}^{n} c_{pj} c_{qj} \chi_p(\mathbf{r}) \chi_q(\mathbf{r}) \right) \\
\int \rho_\pi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &= \sum_{j=1}^{occ} n_j \int \phi_j^{\,2}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
&= \sum_{j=1}^{occ} n_j \left(\sum_{p=1}^{n} \int c_{pj} \chi_p(\mathbf{r}) \right)^2 d\mathbf{r} \\
&= \sum_{j=1}^{occ} n_j \left(\sum_{p=1}^{n} \sum_{q=1}^{n} c_{pj} c_{qj} \int \chi_p(\mathbf{r}) \chi_q(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) \\
&= \sum_{j=1}^{occ} n_j \left(\sum_{p=1}^{n} \sum_{q=1}^{n} c_{pj} c_{qj} \delta_{pq} \right) \\
&= \sum_{j=1}^{occ} n_j \left(\sum_{p=1}^{n} c_{pj}^{\,2} \right) \\
&= \sum_{p=1}^{n} \sum_{j=1}^{occ} \left(n_j \, c_{pj}^{\,2} \right) \\
&= \sum_{p=1}^{n} q_p \\
&= N_\pi
\end{aligned}$$

où nous avons défini la charge électronique π portée par l'orbitale atomique χ_p centrée sur l'atome **p** :

$$q_p = \sum_{j=1}^{occ} \left(n_j \, c_{pj}^{\,2} \right)$$

À titre d'exercice, on calculera la charge électronique π portée par chacun des atomes de carbone de la molécule de butadiène. La réponse paraît évidente, chacun des atomes devant apporter un seul électron π. Elle n'est toutefois pas si triviale, des réorganisations pouvant prendre place. On verra plus loin qu'elles n'ont pas cependant pas lieu dans les hydrocarbures alternants comme le butadiène, mais qu'elles peuvent avoir lieu dans les hydrocarbures dits non alternants.

Dans le butadiène, la symétrie moléculaire impose l'égalité des charges $\mathbf{q_1}$ et $\mathbf{q_4}$ et celle des charges $\mathbf{q_2}$ et $\mathbf{q_3}$. La forme des premières orbitales moléculaires est :

$$\varepsilon_1 = \alpha + 1{,}6\,\beta \quad \phi_1 = 0{,}37\,\chi_1 + 0{,}60\,\chi_2 + 0{,}60\,\chi_3 + 0{,}37\,\chi_4$$
$$\varepsilon_2 = \alpha + 0{,}6\,\beta \quad \phi_2 = 0{,}60\,\chi_1 + 0{,}37\,\chi_2 - 0{,}37\,\chi_3 - 0{,}60\,\chi_4$$
$$\varepsilon_3 = \alpha - 1{,}6\,\beta \quad \phi_3 = 0{,}60\,\chi_1 - 0{,}37\,\chi_2 - 0{,}37\,\chi_3 + 0{,}60\,\chi_4$$

Les deux premières orbitales moléculaires étant doublement occupées on a :

$$n_1 = n_2 = 2$$

$$q_1 = 2c_{11}^{\,2} + 2c_{12}^{\,2} = 2\times 0{,}37^2 + 2\times 0{,}60^2 = 1$$
$$q_2 = 2c_{21}^{\,2} + 2c_{22}^{\,2} = 2\times 0{,}60^2 + 2\times 0{,}37^2 = 1$$
$$q_1 + q_2 + q_3 + q_4 = 4$$

Plus intéressante est la détermination de la répartition des charges dans l'ion positif du butadiène $\mathbf{C_4H_6^+}$. Un électron est ici arraché à la dernière orbitale moléculaire occupée, qui n'est plus occupée que par un seul électron :

$$q_1 = q_4 = 2c_{11}^{\,2} + 1c_{12}^{\,2} = 2\times 0{,}37^2 + 1\times 0{,}60^2 = 0{,}64$$
$$q_2 = q_3 = 2c_{21}^{\,2} + 1c_{22}^{\,2} = 2\times 0{,}60^2 + 1\times 0{,}37^2 = 0{,}86$$
$$q_1 + q_2 + q_3 + q_4 = 3$$

La charge positive de l'ion se répartit sur les différents atomes . Elle est la différence entre la charge globale, **+1**, et la charge électronique portée par chacun des atomes de carbone :

$$q_{N1} = q_{N4} = +1 - 0{,}64 = +0{,}36$$
$$q_{N2} = q_{N3} = +1 - 0{,}86 = +0{,}14$$
$$q_{N1} + q_{N2} + q_{N3} + q_{N4} = +1$$

La charge positive qui résulte de l'électron arraché se localise principalement à l'extérieur de la molécule. Pour être rigoureux, devrait intervenir une réorganisation électronique due au fait que les interactions entre les élecrons ne sont pas les mêmes dans un système à quatre électrons π et dans un système à trois électrons.

6.7.2. Les indices de liaison

Dans le paragraphe précédent, nous avons vu que le nombre total d'électrons π d'une molécule insaturée peut se décomposer en une charge π portée par chacun des atomes de carbone "insaturés" :

$$N_\pi = \int \rho_\pi(\mathbf{r})\,d\mathbf{r}$$
$$= \sum_{p=1}^{n} q_p$$
$$= \sum_{p=1}^{n} \sum_{j=1}^{occ} \left(n_j\, c_{pj}^{\,2}\right)$$

où la charge est définie par :

$$q_p = \sum_{j=1}^{occ} \left(n_j \, c_{pj}^{\,2} \right)$$

$$= \sum_{j=1}^{occ} \left(n_j \, c_{pj} \, c_{pj} \right)$$

Si, mathématiquement, la charge apparaît comme un terme diagonal ($\mathbf{c_{pj}}$ $\mathbf{c_{pi}}$), l'indice de liaison est l'équivalent non diagonal ($\mathbf{c_{pj}}$ $\mathbf{c_{jq}}$) :

$$l_{pq} = \sum_{j=1}^{occ} \left(n_j \, c_{pj} \, c_{qj} \right)$$

La charge est importante lorsque le coefficient d'une orbitale centrée sur un atome déterminé est important. L'indice de liaison lui est important lorsque les contributions de deux atomes **p** et **q** sont simultanément importantes. Cet indice de liaison correspond à des termes qui apparaissent explicitement dans l'expression de la densité électronique, mais qui ont disparu lors de l'intégration, suite à l'hypothèse de l'orthogonalité de la base des orbitales atomiques π de HÜCKEL :

$$\rho_\pi(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{occ} n_j \left(\sum_{p=1}^{n} \sum_{q=1}^{n} c_{pj} \, c_{qj} \, \chi_p(\mathbf{r}) \, \chi_q(\mathbf{r}) \right)$$

$$= \sum_{p=1}^{n} \sum_{q=1}^{n} \left(\sum_{j=1}^{occ} n_j \, c_{pj} \, c_{qj} \right) \chi_p(\mathbf{r}) \, \chi_q(\mathbf{r})$$

$$= \sum_{p=1}^{n} \left(\sum_{j=1}^{occ} n_j \, c_{pj} \, c_{qj} \right) \chi_p(\mathbf{r}) \, \chi_p(\mathbf{r}) + \sum_{p=1}^{n} \sum_{q \neq p}^{n} \left(\sum_{j=1}^{occ} n_j \, c_{pj} \, c_{qj} \right) \chi_p(\mathbf{r}) \, \chi_q(\mathbf{r})$$

$$= \sum_{p=1}^{n} q_p \, \chi_p^{\,2}(\mathbf{r}) + \sum_{p=1}^{n} \sum_{q \neq p}^{n} l_{pq} \, \chi_p(\mathbf{r}) \, \chi_q(\mathbf{r})$$

$$\int \rho_\pi(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} = N_\pi$$

$$= \sum_{p=1}^{n} q_p \int \chi_p^{\,2}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} + \sum_{p=1}^{n} \sum_{q \neq p}^{n} l_{pq} \int \chi_p(\mathbf{r}) \, \chi_q(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}$$

$$= \sum_{p=1}^{n} q_p \times 1 + \sum_{p=1}^{n} \sum_{q \neq p}^{n} l_{pq} \times 0$$

$$= \sum_{p=1}^{n} q_p$$

La méthode de HÜCKEL permet de répondre à plusieurs types de questions sur la géométrie moléculaire.

1. La question de KEKULE : dans la molécule de benzène, existe-t-il ou non alternance entre les longueurs de liaisons simples et doubles.

Expérimentalement, la réponse est non : toutes les distances sont égales. De plus, la longueur de liaison **C—C** dans le benzène (**1,39** Å) est significativement plus grande que dans l'éthylène (**1,34** Å).

Pour rappel :

orbitales π doublement occupées du benzène :

$$\varepsilon_1 = \alpha + 2\beta \qquad \phi_1 = 0{,}41\,\chi_1 + 0{,}41\,\chi_2 + 0{,}41\,\chi_3 + \ldots$$
$$\varepsilon_2 = \alpha + \beta \qquad \phi_2 = 0{,}50\,\chi_2 + 0{,}50\,\chi_3 + \ldots$$
$$\varepsilon_3 = \alpha + \beta \qquad \phi_3 = 0{,}58\,\chi_1 + 0{,}29\,\chi_2 - 0{,}29\,\chi_3 + \ldots$$

orbitales π doublement occupée de l'éthylène :

$$\varepsilon_1 = \alpha + \beta \qquad \phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_2$$

calcul des indices de liaison :

benzène :

$$\begin{aligned} l_{12} &= 2\,c_{11}\,c_{21} + 2\,c_{12}\,c_{22} + 2\,c_{13}\,c_{23} \\ &= 2(0{,}41)(0{,}41) + 2(0)(0{,}50) + 2(0{,}58)(0{,}29) \\ &= 0{,}6667 = \frac{2}{3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} l_{23} &= 2\,c_{21}\,c_{31} + 2\,c_{22}\,c_{32} + 2\,c_{23}\,c_{33} \\ &= 2(0{,}41)(0{,}41) + 2(0{,}50)(0{,}50) + 2(-0{,}29)(0{,}29) \\ &= 0{,}6667 = \frac{2}{3} \end{aligned}$$

éthylène :

$$\begin{aligned} l_{12} &= 2\,c_{11}\,c_{21} \\ &= 2\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \\ &= 1 \end{aligned}$$

L'indice de liaison entre deux liaisons successives dans le benzène est identique et il a une valeur plus faible : $l_{12} = l_{23} = \frac{2}{3}$. La liaison est plus faible et sa longueur plus longue que dans l'éthylène où l'indice est égal à **1.**

La comparaison avec les valeurs expérimentales permet d'établir une relation semi-empirique. À partir d'une donnée purement théorique, l'indice de liaison, on obtient une estimation de la longueur de liaison.

$$R_{pq} = a + b\, l_{pq}$$

éthylène : $1,34 = a + b \times 1$ benzène : $1,39 = a + b \times \frac{2}{3}$

Formule semi-empirique : $R_{pq}(\text{n}) = 1,49 - 0,15\, l_{pq}$

2. L'alternance des liaisons dans les polyènes.

Un esprit critique pourrait reprocher l'approche suivie dans le cas du benzène et trouver normal qu'on obtienne des longueurs de liaison égales puisqu'on a utilisé des intégrales de liaison β identiques. Il n'en est rien.

L'exemple du butadiène, où l'alternance des longueurs de liaison est connue depuis longtemps, le montre sans ambiguïté.

orbitales π doublement occupée du butadiène :

$$\varepsilon_1 = \alpha + 1,6\,\beta \qquad \phi_1 = 0,37\,\chi_1 + 0,60\,\chi_2 + 0,60\,\chi_3 + 0,37\,\chi_4$$
$$\varepsilon_2 = \alpha + 0,6\,\beta \qquad \phi_2 = 0,60\,\chi_1 + 0,37\,\chi_2 - 0,37\,\chi_3 - 0,60\,\chi_4$$

$$\begin{aligned} l_{12} &= 2\,c_{11}\,c_{21} + 2\,c_{12}\,c_{22} \\ &= 2(0,37)(0,60) + 2(0,60)(0,37) \\ &= 0,88 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} l_{23} &= 2\,c_{21}\,c_{31} + 2\,c_{22}\,c_{32} \\ &= 2(0,60)(0,60) + 2(0,37)(-0,37) \\ &= 0,44 \end{aligned}$$

$$R_{12}^{calc.}(\text{n}) = 1,49 - 0,15 \times 0,88 = 1,36 \qquad R_{12}^{\text{exp\'er.}}(\text{n}) = 1,34$$
$$R_{23}^{calc.}(\text{n}) = 1,49 - 0,15 \times 0,44 = 1,42 \qquad R_{23}^{\text{exp\'er.}}(\text{n}) = 1,48$$

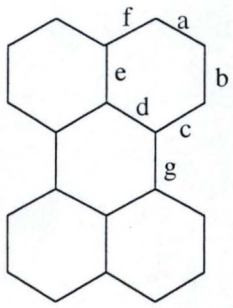
3. Quelques déterminations de géométrie dans des hydrocarbures polycycliques condensés.

Le succès de la méthode de HÜCKEL est évident dans la détermination semi-empirique de longueurs de liaison des molécules polycycliques suivantes.

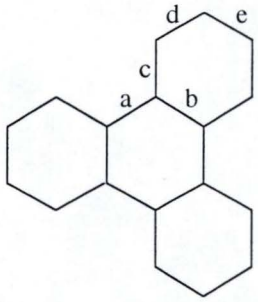
Du point de vue de la méthode de HÜCKEL , la résolution sur ordinateur électronique n'exige que la diagonalisation du déterminant de HÜCKEL et le calcul des indices de liaison. C'est une question de quelques millisecondes sur les ordinateurs actuels.

Comme on peut le constater l'accord entre prévisions théoriques et données expérimentales est très satisfaisant.

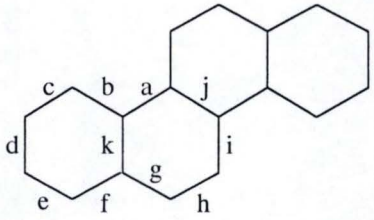
Molécule	liaison	$R_{calc.}$ (Å)	$R_{expér.}$ (Å)
Pérylène	a	**1,381**	**1,370**
	b	**1,408**	**1,418**
	c	**1,391**	**1,397**
	d	**1,423**	**1,425**
	e	**1,417**	**1,424**
	f	**1,420**	**1,400**
Triphénylène	a	**1,448**	**1,447**
	b	**1,410**	**1,415**
	c	**1,407**	**1,416**
	d	**1,388**	**1,377**
	e	**1,403**	**1,402**
Chrysène	a	**1,435**	**1,468**
	b	**1,414**	**1,409**
	c	**1,382**	**1,381**
	d	**1,410**	**1,394**
	e	**1,381**	**1,363**
	f	**1,416**	**1,428**
	g	**1,430**	**1,421**
	h	**1,371**	**1,369**
	i	**1,427**	**1,428**
	j	**1,404**	**1,401**
	k	**1,414**	**1,409**
Pyrène	a	**1,394**	**1,380**
	b	**1,405**	**1,420**
	c	**1,419**	**1,417**
	d	**1,436**	**1,442**
	e	**1,425**	**1,417**
	f	**1,365**	**1,320**



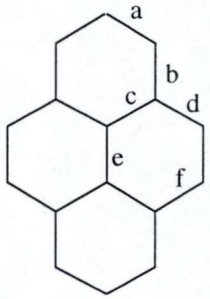
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 7: schémas des molécules de pérylène (a), triphénylène (b), chrysène (c) et pyrène (d)

6.7.3. Un exemple d'application en réactivité chimique : la photocyclisation du butadiène

Un bel exemple du succès de la théorie des orbitales moléculaires appliquée dans sa forme qualitative est la prévision dès 1949 de la photocyclisation du cis-butadiène en cyclobutène. L'article original de DAUDEL et PULLMAN utilise la méthode des liaisons de valence. Nous développerons ici une argumentation quelque peu différente. L'idée est d'examiner la modification de la densité électronique, répercutée par la modification de l'indice de liaison, lorsqu'on irradie la molécule. Dans l'état fondamental, les deux premières orbitales π sont doublement occupées. Dans le premier état excité, un électron quitte la dernière orbitale occupée pour passer dans la première orbitale inoccupée. Les indices de liaison sont donc différents.

orbitales π doublement occupées et première orbitale inoccupée du butadiène :

$$\varepsilon_1 = \alpha + 1{,}6\,\beta \qquad \phi_1 = 0{,}37\,\chi_1 + 0{,}60\,\chi_2 + 0{,}60\,\chi_3 + 0{,}37\,\chi_4$$
$$\varepsilon_2 = \alpha + 0{,}6\,\beta \qquad \phi_2 = 0{,}60\,\chi_1 + 0{,}37\,\chi_2 - 0{,}37\,\chi_3 - 0{,}60\,\chi_4$$
$$\varepsilon_3 = \alpha - 0{,}6\,\beta \qquad \phi_3 = 0{,}60\,\chi_1 - 0{,}37\,\chi_2 - 0{,}37\,\chi_3 + 0{,}60\,\chi_4$$

Etat fondamental :

$$\begin{aligned} l_{12} &= 2\,c_{11}\,c_{21} + 2\,c_{12}\,c_{22} \\ &= 2\,(0{,}37)(0{,}60) + 2\,(0{,}60)(0{,}37) \\ &= 0{,}88 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} l_{23} &= 2\,c_{21}\,c_{31} + 2\,c_{22}\,c_{32} \\ &= 2\,(0{,}60)(0{,}60) + 2\,(0{,}37)(-0{,}37) \\ &= 0{,}44 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} l_{14} &= 2\,c_{11}\,c_{41} + 2\,c_{12}\,c_{42} \\ &= 2\,(0{,}37)(0{,}37) + 2\,(0{,}60)(-0{,}60) \\ &= -0{,}44 \end{aligned}$$

On constate la structure en alternance de liaison. Deux liaisons à caractère double externe, une liaison simple au milieu de la molécule et une "anti-liaison" entre les extrémités terminales (indice de liaison négatif).

Premier état excité :

$$\begin{aligned} l_{12} &= 2\,c_{11}\,c_{21} + c_{12}\,c_{22} + c_{13}\,c_{23} \\ &= 2\,(0{,}37)(0{,}60) + (0{,}60)(0{,}37) + (0{,}60)(-0{,}37) \\ &= 0{,}44 \end{aligned}$$

$$l_{23} = 2\,c_{21}\,c_{31} + c_{22}\,c_{32} + c_{23}\,c_{33}$$
$$= 2(0,60)(0,60) + (0,37)(-0,37) + (-0,37)(-0,37)$$
$$= 0,72$$

$$l_{14} = 2\,c_{11}\,c_{41} + c_{12}\,c_{42} + c_{13}\,c_{43}$$
$$= 2(0,37)(0,37) + (0,60)(-0,60) + (0,60)(0,60)$$
$$= 0,28$$

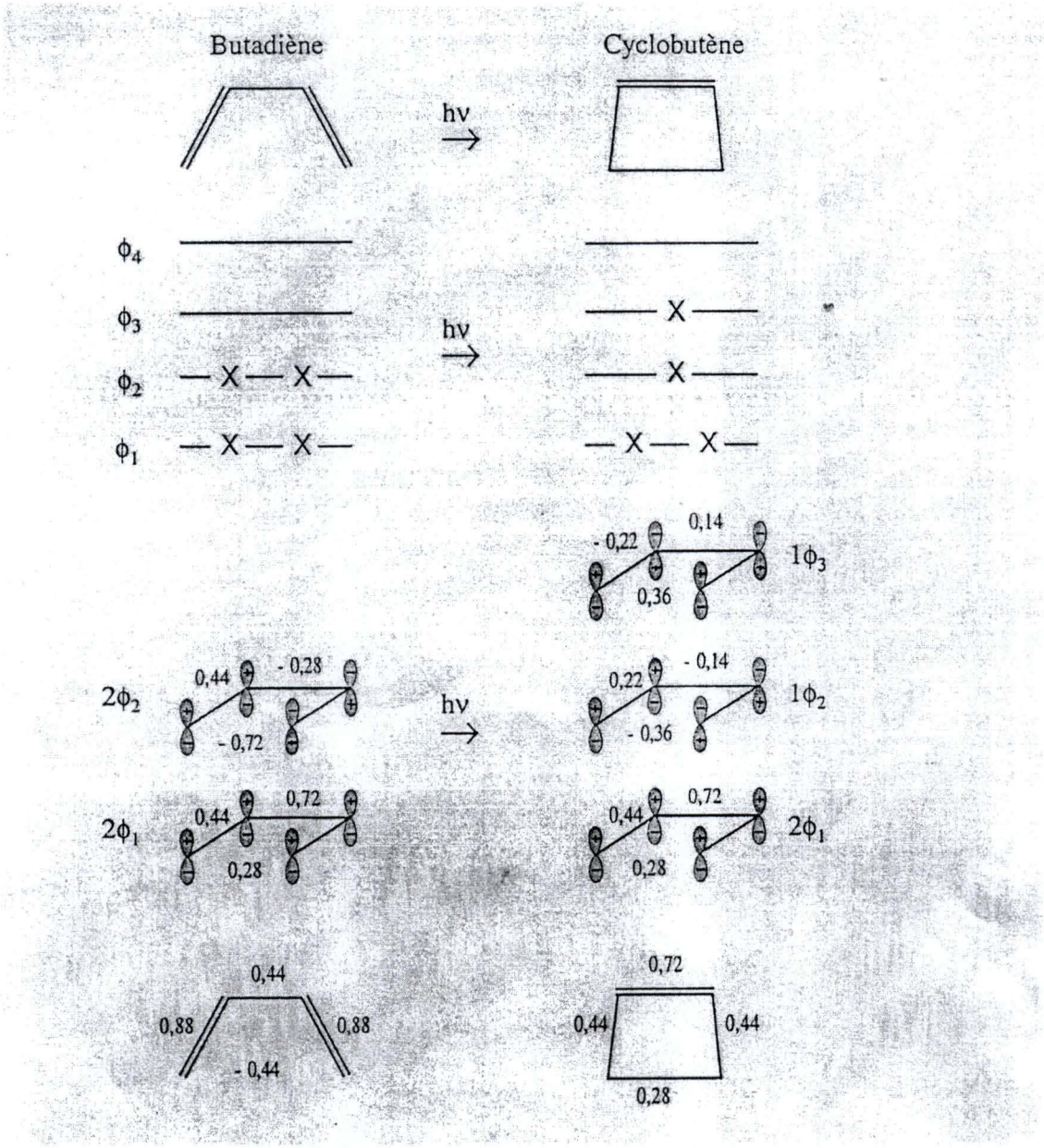


FIGURE 18 : cyclisation photochimique du cis-butadiène

On observe une réorganisation de la densité électronique. Les deux liaisons qui étaient de caractère double deviennent "simples". La liaison simple médiane se raccourcit en prenant une

caractère double plus accentué. Enfin, une liaison chimique apparaît entre les extrémités terminales. La molécule de cis-butadiène se photocyclise en cyclobutène.

La réaction a été observée en 1961 par le chimiste organicien SRINIVASAN. L'étude sur un modèle montre que cette cyclisation ne peut se faire que par la rotation des groupements CH_2 terminaux. Que la rotation se fasse dans un sens conrotatoire ou disrotatoire peut être expliqué par les règles de WOODWARD et HOFFMANN.

6.7.4. Une approche des règles de Woodward et Hoffmann : la photocyclisation du cis-butadiène en cyclobutène

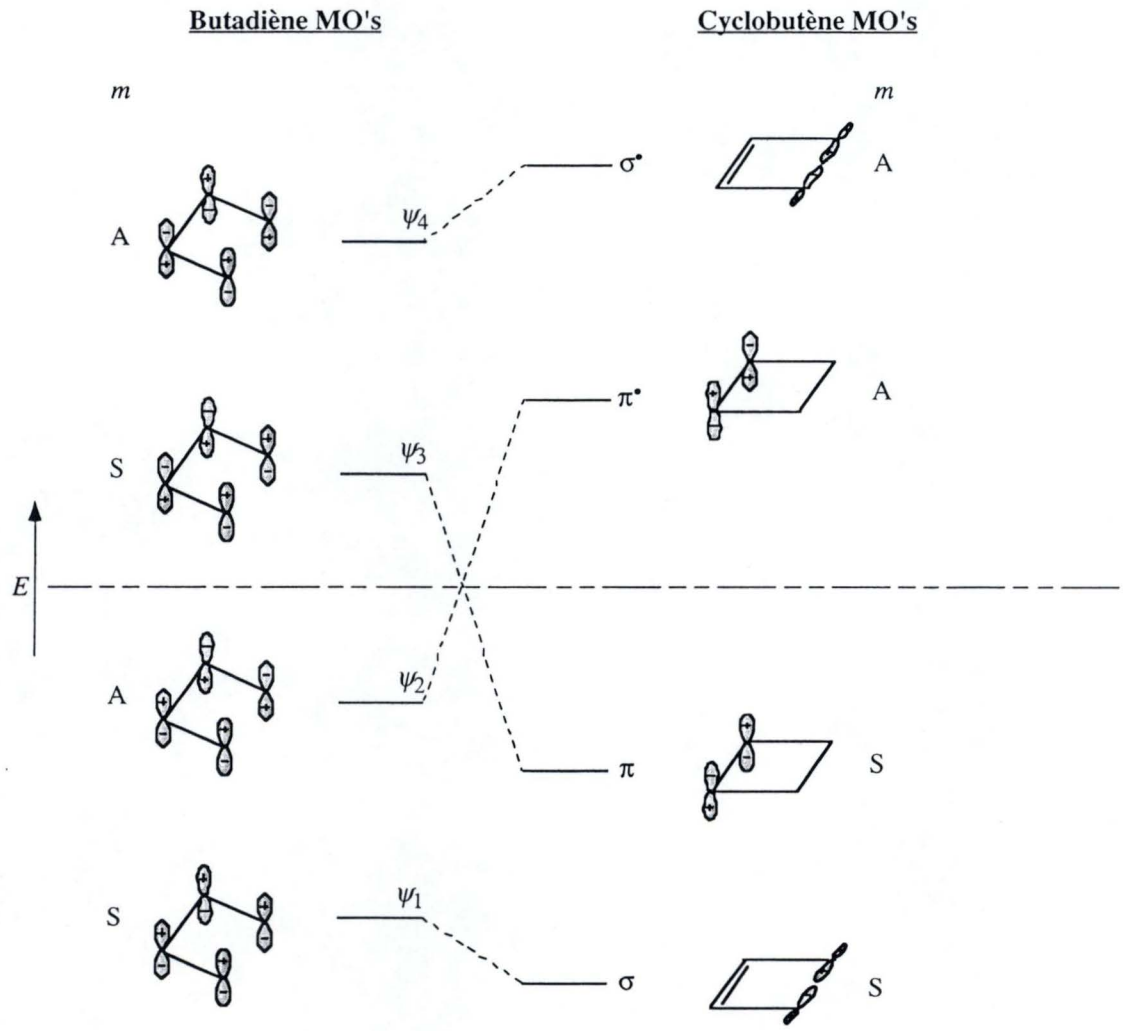


Figure 19.a : photocyclisation disrotatoire du cyclobutadiène en cyclobutène

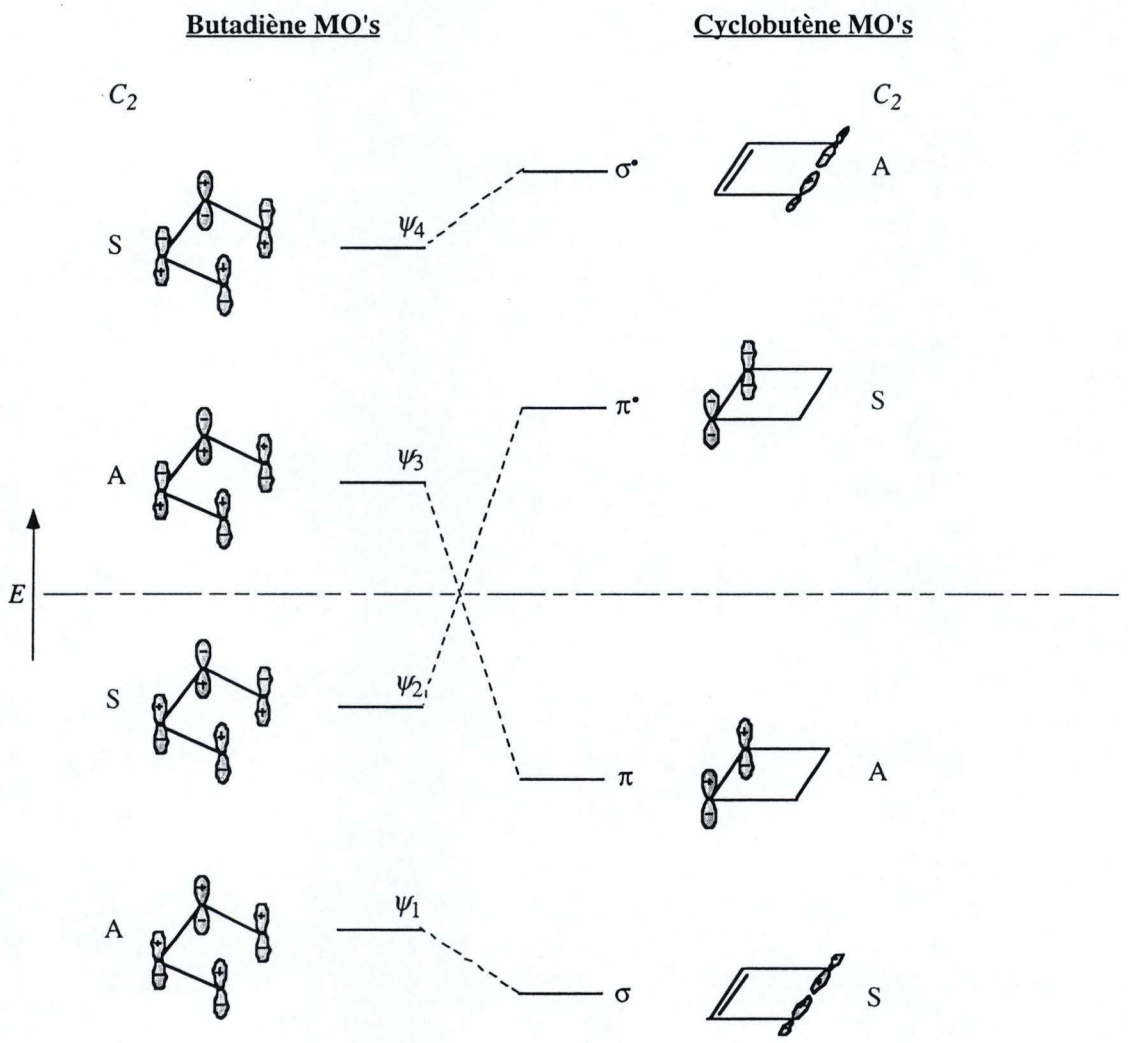


Figure 19.b : photocyclisation conrotatoire du cyclobutadiène en cyclobutène

6.8. LES PROPRIETES OBTENUES A PARTIR DES ENERGIES ORBITALAIRES

6.8.1. Les stabilités thermodynamiques et énergies de résonance

La différence entre l'énergie ($\mathbf{E_0}$) d'une molécule dans son état fondamental et la somme des énergies ($\mathbf{E_{0p}}$) de l'état fondamental des atomes isolés est l'énergie dégagée lors de la formation de la molécule à partir des atomes isolés. Au signe près, c'est la chaleur d'atomisation ou l'énergie requise pour dissocier la molécule en ses atomes constituants (énergie de liaison ou énergie de dissociation).

Il faut souligner ici que la chaleur de formation au sens thermodynamique habituel n'est pas la différence entre l'énergie des molécules et la somme des énergies des atomes isolés, mais bien la différence entre l'énergie des molécules et l'énergie des constituants dans leur état standard à température et pression normales. La chaleur de formation de la molécule d'hydrogène est égale à **0** ; sa "chaleur de formation" à partir des atomes isolés est égale à **4.77** eV, soit **110** kcal mol^{-1}. Notons ici que les valeurs que nous donnons dans cet exposé de chimie quantique sont rapportées au zéro absolue (alors que les valeurs des tables proviennent de données à 298 K).

Deux remarques s'imposent à ce stade.

En premier lieu, l'équation de SCHRÖDINGER ne fait pas apparaître la notion de température. Cette notion provient de la répartition d'un grand nombre de molécules sur les différents niveaux énergétiques. Les résultats énergétiques obtenus ici sont les résultats au zéro absolu, une température à laquelle les notions d'énergie et d'enthalpie se confondent. Dans un ouvrage ultérieur, nous introduisons les effets thermiques.

En second lieu, nous n'avons pas étudié les effets vibrationnels. Volontairement, nous ne ferons pas appel à la notion de vibration résiduelle au zéro absolu.

L'énergie de liaison (énergie de formation à partir des atomes isolés) correspond à un phénomène exothermique ; l'énergie de dissociation correspond au phénomène inverse : elle est endothermique. Pour une molécule formée de **N** atomes, on écrira donc :

$$\Delta E_{at.} = E_0 - \sum_{p=1}^{N} E_{0p} \qquad D_e = \sum_{p=1}^{N} E_{0p} - E_0$$

Dans une molécule biatomique **AB**, cette énergie est analogue à l'énergie nécessaire pour rompre la seule liaison de la molécule. Dans ce cas, énergie de liaison et énergie de dissociation sont identiques au signe près. Dans une molécule polyatomique formée de **P** liaisons, les énergies des liaisons individuelles et de dissociation ne sont plus équivalentes. L'énergie de dissociation d'une liaison particulière est l'énergie minimale requise pour rompre cette liaison. L'énergie de dissociation (l'opposé de l'énergie de liaison endothermique), au sens thermodynamique habituel, résulte du concept d'approcher ce type de quantités par des contributions énergétiques moyennes.

Il est bien évident que les conventions de signe peuvent tromper le lecteur. Si une énergie de liaison est évidemment exothermique et devrait être affectée d'un signe négatif dans les conventions thermodynamiques strictes, elle est dans la plupart des cas mentionnée sans aucune référence à un signe. Le bon sens doit donc prédominer.

$$\Delta E_{f.} = E_0 - \sum_{p=1}^{N} E_{0p} = \sum_{l=1}^{P} E_l$$

La distinction entre énergies de liaison moyennées et énergies de dissociation successives est évidente dans le cas de l'eau, par exemple,

$$\mathbf{H_2O \rightarrow HO + H} \qquad \Delta H = +\mathbf{118}\ \text{kcal mol}^{-1}$$

$$\mathbf{OH \rightarrow O + H} \qquad \Delta H = +\mathbf{100}\ \text{kcal mol}^{-1}$$

On obtient ici deux énergies de dissociation différentes : **118** kcal mol^{-1} est l'énergie de dissociation d'une des liaisons **OH** dans l'eau tandis que **100** kcal mol^{-1} est l'énergie de dissociation de la liaison **OH** dans le radical hydroxyle. La valeur moyenne **109** kcal mol^{-1} est l'énergie de la liaison **OH**. C'est une moyenne théorique sur l'ensemble des liaisons.

$$\Delta E_{f.}(H_2O) = E_0(H_2O) - 2E_0(H) - 1E_0(O)$$
$$= 218\,\text{kcal mol}^{-1} = 2E_l(OH) = 2\times 109\,\text{kcal mol}^{-1}$$

Dans les hydrocarbures, des tables d'énergie de liaison ont été dressées. Les chiffres que nous donnons ici diffèrent de ceux de la littérature; ils sont rapportés comme nous l'avons dit au **0** K.

$$E_l(CnH) = 87{,}7\ \text{kcal mol}^{-1}$$
$$E_l(CnC) = 56{,}2\ \text{kcal mol}^{-1}$$
$$E_l(C=C) = 95{,}1\ \text{kcal mol}^{-1}$$

Dans les hydrocarbures saturés, on en tire une estimation correcte des chaleurs d'atomisation :

$$\Delta E_{at.}(CH_4) = E_0(CH_4) - 4E_0(H) - 1E_0(C)$$
$$= 4E_l(CnH) = 4\times 87{,}7 = 350{,}8\ \text{kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta E_{at.}(C_2H_6) = E_0(C_2H_6) - 6E_0(H) - 2E_0(C)$$
$$= 1E_l(CnC) + 6E_l(CnH) = 1\times 56{,}2 + 6\times 87{,}7 = 582{,}4\ \text{kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta E_{at.}(C_2H_4) = E_0(C_2H_4) - 4E_0(H) - 2E_0(C)$$
$$= 1E_l(C=C) + 4E_l(CnH) = 1\times 95{,}1 + 4\times 87{,}7 = 445{,}9\ \text{kcal mol}^{-1}$$

Le découpage en énergies de liaison est une situation idéale qui est rarement possible en toute rigueur. Elle amène des difficultés et donne naissance à de nouveaux concepts théoriques comme l'*énergie de résonance* qui nous intéresse particulièrement dans ce chapitre consacré à la méthode de HÜCKEL.

En effet, des systèmes sont plus stables que ne le prévoit le schéma en énergies de liaison. On définit ainsi une quantité semi-théorique, l'énergie de résonance, comme étant la différence entre l'énergie d'atomisation calculée sur la base des énergies de liaison et l'énergie d'atomisation observée.

Ainsi le benzène n'a pas les propriétés d'un cyclohexadiène et présente une stabilité supplémentaire liée à l'interaction entre les liaisons **π**. Le découpage en énergies de liaison d'un cyclohexatriène fournit les résultats :

$$\Delta E_{at.}\left(\text{cyclohexatrinne}\right) = E_0\left(\text{cyclohexatrinne}\right) - 6\,E_0(\text{H}) - 6\,E_0(\text{C})$$

$$\Delta E_{at.}^{obs.} = 1015{,}1 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta E_{at.}^{calc.} = \mathbf{3\,E_1}(\text{C=C}) + 3\,E_l(\text{C—C}) + 6\,E_l(\text{C—H})$$

$$= 3\times 95{,}1 + 3\times 56{,}2 + 6\times 87{,}7 = 980{,}1 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$R = \Delta E_{at.}^{obs.} - \Delta E_{at.}^{calc.} = 1015{,}1 - 980{,}1 = 35 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Expérimentalement, la manière la plus précise de déterminer l'énergie de résonance du benzène est de mesurer les chaleurs d'hydrogénation de la série :

cyclohexène + $\mathbf{H_2}$ → cyclohexane $\quad \Delta H^{obs.} = -28{,}6 \text{ kcal mol}^{-1}$

cyclohexadiène + **2** $\mathbf{H_2}$ → cyclohexane $\quad \Delta H^{obs.} = -55{,}4 \text{ kcal mol}^{-1}$

$$\Delta H^{calc.} = 2\times\left(-28{,}6\right) = -57{,}2 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$R = \Delta\left(\Delta H\right) = 57{,}2 - 55{,}4 = 1{,}8 \text{ kcal mol}^{-1}$$

benzène + **3** $\mathbf{H_2}$ → cyclohexane $\quad \Delta H^{obs.} = -49{,}8 \text{ kcal mol}^{-1}$

$$\Delta H^{calc.} = 3\times\left(-28{,}6\right) = -85{,}8 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$R = \Delta\left(\Delta H\right) = 85{,}8 - 49{,}8 = 36{,}0 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Le benzène est plus stable que prévu. Le concept de résonance est ainsi lié à celui d'une stabilité supplémentaire provenant de l'interaction entre liaisons **π**. Cette stabilité particulière caractérise l'*aromaticité* de certains systèmes cycliques conjugués, comme le benzène, le pyrrole ou la pyridine.

Théoriquement, l'énergie de résonance peut être estimée simplement :

• Energie d'une liaison éthylénique (**2** électrons sur l'orbitale la plus basse de l'éthylène) :

$$\varepsilon_1 = \alpha + \beta \qquad \varepsilon_2 = \alpha - \beta$$

$$E_l(\text{C=C}) = 2\left(\alpha + \beta\right) = 2\alpha + 2\beta$$

• Energie du benzène (**3** paires d'électrons **π** sur les trois orbitales d'énergie les plus basses) :

$$\varepsilon_1 = \alpha + 2\beta \qquad \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \alpha + \beta$$

$$E_0(\text{benznne}) = 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3$$
$$= 2(\alpha + 2\beta) + 2(\alpha + \beta) + 2(\alpha + \beta)$$
$$= 6\alpha + 8\beta$$

$$E_0(\text{cyclohexatrinne}) = 3E_l(\text{C=C})$$
$$= 3(2\alpha + 2\beta)$$
$$= 6\alpha + 6\beta$$

$$R(\text{benznne}) = E_0(\text{benznne}) - E_0(\text{cyclotrinne})$$
$$= (\mathbf{6}\alpha + 8\beta) - (\mathbf{6}\alpha + 6\beta)$$
$$= 2\beta$$

- Energie du butadiène (2 paires d'électrons π sur les deux orbitales d'énergie les plus basses) :

$$\varepsilon_1 = \alpha + 1{,}618\beta \qquad \varepsilon_2 = \alpha + 0{,}618\beta$$

$$E_0(\text{butadinne}) = 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2$$
$$= 2(\alpha + 1{,}618\beta) + 2(\alpha + 0{,}618\beta)$$
$$= 4\alpha + 4{,}472\beta$$

$$E_0(\text{C=C+C=C}) = 2E_l(\text{C=C})$$
$$= 2(2\alpha + 2\beta)$$
$$= 4\alpha + 4\beta$$

$$R(\text{butadinne}) = E_0(\text{butadinne}) - E_0(\text{C=C+C=C})$$
$$= (\mathbf{4}\alpha + 4{,}472\beta) - (\mathbf{4}\alpha + 4\beta)$$
$$= 0{,}472\beta$$

La corrélation est excellente pour toute une série d'hydrocarbures condensés.

Molécule	R (exprimé en β)	R (kcal mol^{-1})
benzène	**2,000**	**36,0**
naphthalène	**3,683**	**61,0**
anthracène	**5,314**	**83,5**
phénanthrène	**5,448**	**91,3**
tétracène	**6,932**	**110,0**
1,2-benzanthracène	**7,101**	**111,6**
chrysène	**7,190**	**116,5**
triphénylène	**7,275**	**117,7**
3,4-benzphénanthrène	**7,187**	**109,6**
pyrène	**6,506**	**108,9**
pérylène	**8,245**	**126,3**

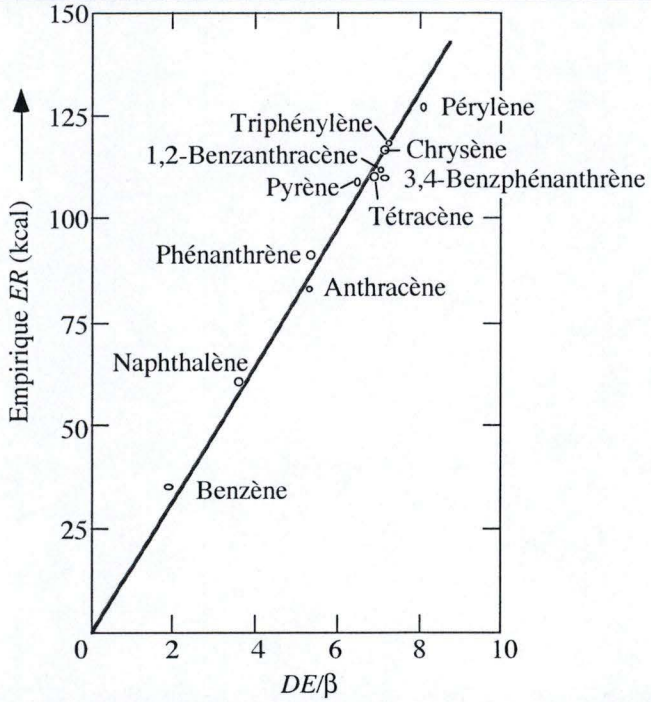


FIGURE 20 : énergies de résonance de différents hydrocarbures aromatique calculées de façon empirique et par la méthode de Hückel

6.8.2. La règle de stabilité des 4N et 4N+2 de Hückel

Le paragraphe précédent nous a montré que certains cycles ont une énergie de résonance importante. L'analyse montre que ce sont des cycles qui comporte **4n + 2** électrons **π**. Y figurent bien évidemment le benzène, mais aussi le cation cyclopropényle, l'anion cyclopentadiényle :

cycles de 4n + 2 électrons π

- *Benzène*

$$R(\text{benznne}) = 2\beta$$

- *Cation cyclopropényle*

$$\begin{aligned} E_0(\text{cation cyclopropnnyle}) &= 2(\alpha+2\beta) \\ &= 2\alpha+4\beta \end{aligned}$$

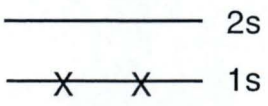
$$\begin{aligned} R(\text{cation cyclopropnnyle}) &= E_0(\text{cation cyclopropnnyle}) - E_0(\text{C=C}) \\ &= (2\alpha+4\beta)-(2\alpha+2\beta) \\ &= 2\beta \end{aligned}$$

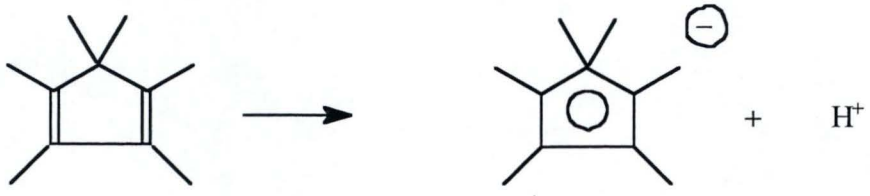
- *Anion cyclopentadiényl*

$$\begin{aligned} E_0(\text{anion cyclopentadinnyl}) &= 2\varepsilon_1+2\varepsilon_2+2\varepsilon_3 \\ &= 2(\alpha+m\beta)+2(\alpha+m\beta)+2(\alpha+m\beta) \\ &= 6\alpha+k\beta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} R(\text{anion cyclopentadinnyl}) &= E_0(\text{anion cyclopentadinnyl}) - 3E_0(\text{C=C}) \\ &= (6\alpha+k\beta)-(6\alpha+6\beta) \\ &= x\beta \end{aligned}$$

Le caractère subacide de composés comme le cyclopentadiène est dû à la stabilisation par résonance de l'ion aromatique formé. L'équilibre chimique est déplacé vers la formation de l'entité stable qui génère parallèlement la concentration en H^+ :





La règle de HÜCKEL repose sur des calculs similaires à ceux décrits ci-dessus. Elle prévoit que seuls seront aromatiques les cycles comportant **4 n + 2** électrons. Le même raisonnement montre que les cycles formés de **4 n** électrons **π** n'ont aucune stabilisation par résonance :

cycles de 4n électrons π

- *Cyclobutadiène* : **4** électrons **π** sur les trois orbitales d'énergie les plus basses, la dernière orbitale occupée étant dégénérée :

$$\varepsilon_1 = \alpha + 2\beta \qquad \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \alpha$$

$$\begin{aligned} E_0(\text{cyclobutadinne}) &= 2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \\ &= 2(\alpha + 2\beta) + \alpha + \alpha \\ &= 4\alpha + 4\beta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_0(\text{C=C+C=C}) &= 2E_l(\text{C=C}) \\ &= 2(2\alpha + 2\beta) \\ &= 4\alpha + 4\beta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} R(\text{cyclobutadinne}) &= E_0(\text{cyclobutadinne}) - E_0(\text{C=C+C=C}) \\ &= (4\alpha + 4\beta) - (4\alpha + 4\beta) \\ &= 0\beta \end{aligned}$$

- *Anion cyclopropényle*:: **4** électrons **π** sur les trois orbitales d'énergie les plus basses, la dernière orbitale occupée étant dégénérée :

$$\varepsilon_1 = \alpha + 2\beta \qquad \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \alpha - \beta$$

$$\begin{aligned} E_0(\text{anion cyclopropnnyle}) &= 2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \\ &= 2(\alpha + 2\beta) + (\alpha - \beta) + (\alpha - \beta) \\ &= 4\alpha + 2\beta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_0(\text{C=C+C=C}) &= 2E_l(\text{C=C}) \\ &= 2(2\alpha + 2\beta) \\ &= 4\alpha + 4\beta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} R(\text{anion cyclopropnnyle}) &= E_0(\text{anion cyclopropnnyle}) - E_0(\text{C=C+C=C}) \\ &= (4\alpha + 2\beta) - (4\alpha + 4\beta) \\ &= -2\beta \end{aligned}$$

- *Cation cyclopentadiényle* : **4** électrons **π** sur les deux orbitales d'énergie les plus basses :

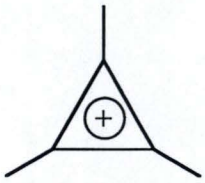
$$\varepsilon_1 = \alpha + 2\beta \qquad \varepsilon_2 = \alpha + 0{,}618\beta \qquad \varepsilon_3 = \alpha - 1{,}618\beta$$

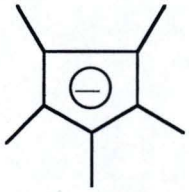
$$E_0(\text{anion cyclopentadinnyle}) = 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2$$
$$= 2(\alpha + 2\beta) + 2(\alpha - 0{,}618\beta)$$
$$= 4\alpha + 5{,}236\beta$$

$$E_0(\text{C=C+C=C}) = 2E_l(\text{C=C})$$
$$= 2(2\alpha + 2\beta)$$
$$= 4\alpha + 4\beta$$

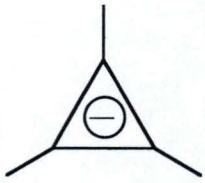
$$R(\text{anion cyclopentadinnyle}) = E_0(\text{anion cyclopentadinnyle}) - E_0(\text{C=C+C=C})$$
$$= (4\alpha + 5{,}236\beta) - (4\alpha + 4\beta)$$
$$= 1{,}236\beta$$

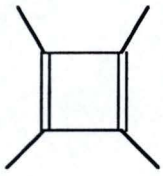
En résumé, la règle des **4 n** et **4 n + 2** de HÜCKEL nous apprend que les entités suivantes sont stables :

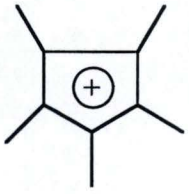




par opposition aux espèces non connues :







$$IP = E(M^+) - E(M)$$
$$= |\varepsilon_3|$$
$$= |(\alpha + 0{,}4\beta)|$$
valeur expér. = 8,2 eV

Remarquons que la connaissance de tous les états orbitalaires n'est pas indispensable. Seules les données numériques du niveau auquel on arrache l'électron π doivent être connues. Notre schéma est une formulation du théorème de KOOPMANS, que nous démontrerons plus rigoureusement dans le cas de la méthode de HARTREE-FOCK, chapitre 7 : *le potentiel d'ionisation (énergie requise pour arracher un électron d'un atome ou d'une molécule) est au signe près l'énergie de l'orbitale à laquelle on arrache cet électron.* Pour le premier potentiel d'ionisation, il s'agit de l'énergie de la dernière orbitale occupée (appelée **HOMO** : **H**ighest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital).

Le théorème de KOOPMANS fournit de bonnes corrélations ; mais nous verrons plus loin que son succès est lié à une bonne compensation des erreurs introduites.

le diagramme semi-empirique ci-dessous montre la bonne corrélation qui existe entre les estimations de la méthode de HÜCKEL et deux séries différentes de mesures expérimentales.

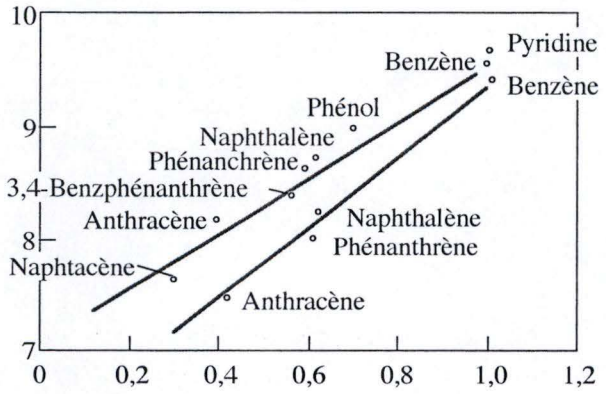


FIGURE 21 : Corrélation théorie-expérience pour deux séries de mesures de potentiels d'ionisation de molécules insaturées et conjuguées

De la même façon, on peut montrer que l'électroaffinité correspond à l'énergie de l'orbitale sur laquelle on ajoute l'électron. Il s'agit en général de la première orbitale inoccupée (appelée **LUMO** : **L**owest **U**noccupied **M**olecular **O**rbital).

$$\mathbf{M + e^- \rightarrow M^-}$$

$$
\begin{aligned}
EA &= E\left(M^{-}, n+1\right) - E\left(M^{-}, n\right) \\
&= \sum_{j=1}^{n+1} \varepsilon_j - \sum_{j=1}^{n} \varepsilon_j \\
&= \varepsilon_n
\end{aligned}
$$

La compensation des erreurs est moins efficace que pour les potentiels d'ionisation. Malgré tout, on observe de bonnes corrélations semi-empiriques entre les affinités électroniques mesurées directement ou les potentiels de réduction polarographique et l'énergie de la **LUMO**.

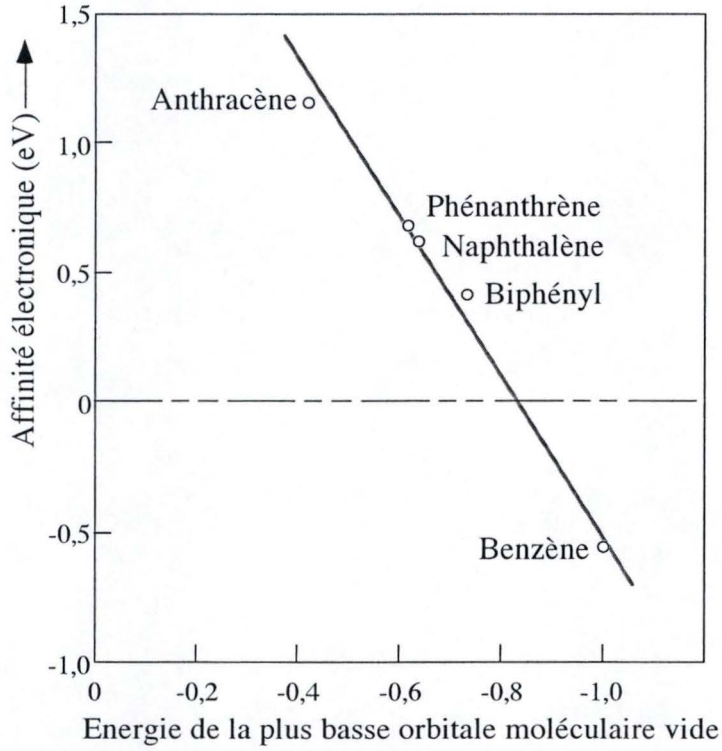


FIGURE 22 : Corrélation théorie-expérience pour l'électroaffinité d'une série homologue de molécules insaturées conjuguées

6.8.4. Les spectres électroniques

Pour les potentiels d'ionisation et les électroaffinités, le nombre d'électrons de la molécule variait. Dans les processus d'excitation électronique, on conserve le même nombre d'électrons mais on excite une électron d'une orbitale occupée vers une orbitale inoccupée.

Ainsi, la première transition électronique provoque l'excitation d'un électron de la **HOMO** dans la **LUMO**. La méthode de HÜCKEL permet de déterminer une première estimation de ces transitions électroniques

Ainsi, dans une molécule de n électrons, l'énergie de la transition d'un électron d'une orbitale (**a**) doublement occupée dans une orbitale (**u**) inoccupée sera :

$$\mathbf{M} \rightarrow \mathbf{M}^*$$

$$\begin{aligned}
\Delta E &= E(\text{M}^*) - E(\text{M}) \\
&= \left(2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3 + \ldots + 1\varepsilon_a + \ldots + 2\varepsilon_{\frac{n}{2}+1} + 2\varepsilon_{\frac{n}{2}} + 1\varepsilon_k\right) \\
&\quad - \left(2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3 + \ldots + 2\varepsilon_a + \ldots + 2\varepsilon_{\frac{n}{2}+1} + 2\varepsilon_{\frac{n}{2}}\right) \\
&= \varepsilon_k - \varepsilon_a
\end{aligned}$$

L'énergie de la transition est, dans ce schéma simple, la différence entre les énergies d'orbitales. Nous devrons, par la suite, améliorer ce schéma car il ne tient pas compte des différences de répulsion électronique dans les états fondamental et excité de la molécule. En première approximation, il donne cependant des corrélations semi-empiriques satisfaisantes comme on peut le vérifier.

Prenons le cas de la première transition électronique ($\pi \rightarrow \pi^*$) dans la série des polyènes **H-(CH=CH)$_n$-H**.

- *Éthylène* (**n = 1**)

$$\begin{aligned}
\Delta E &= \varepsilon(\text{LUMO}) - \varepsilon(\text{HOMO}) \\
&= \varepsilon_2 - \varepsilon_1 \\
&= (\alpha - \beta) - (\alpha + \beta) = -2\beta
\end{aligned}$$

valeur expnr. = 7,6 eV

- *Butadiène* (**n = 2**)

$$\begin{aligned}
\Delta E &= \varepsilon(\text{LUMO}) - \varepsilon(\text{HOMO}) \\
&= \varepsilon_3 - \varepsilon_2 \\
&= (\alpha - 0{,}618\beta) - (\alpha + 0{,}618\beta) = -1{,}236\beta
\end{aligned}$$

valeur expnr. = 5,7 eV

- *Hexatriène* (**n = 3**)

$$\begin{aligned}
\Delta E &= \varepsilon(\text{LUMO}) - \varepsilon(\text{HOMO}) \\
&= \varepsilon_4 - \varepsilon_3 \\
&= (\alpha - 0{,}45\beta) - (\alpha + 0{,}45\beta) = -0{,}9\beta
\end{aligned}$$

valeur expnr. = 4,9 eV

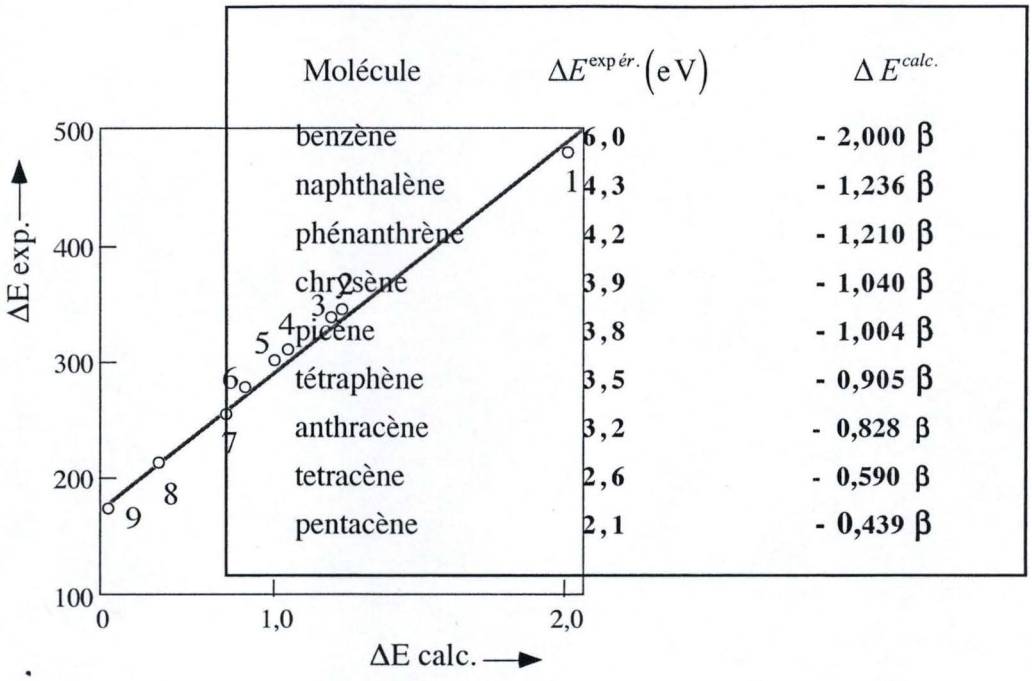


FIGURE 23 : Corrélation théorie-expérience pour l'énergie de la première transition électronique dans une série homologue de molécules insaturées conjuguées

6.9. UNE PREMIERE ANALYSE CRITIQUE DE LA METHODE DE HÜCKEL

On affirme trop souvent que, dans la chimie contemporaine, il n'y a plus place pour une théorie aussi simple que celle de HÜCKEL. Les puissants ordinateurs électroniques, les raffinements des théories post-orbitalaires doivent donner les réponses exactes. Nous pensons, au contraire, qu'il reste une place enviable pour un formalisme aussi simple qui permet la connaissance de la topologie, des densités électroniques d'orbitales moléculaires de systèmes souvent compliqués. Cette méthode du crayon et du papier recèle encore beaucoup d'intérêt. Sa simplicité est encore d'une grande utilité. Il est piquant de noter que les études récentes sur l'origine de la conductivité métallique dans les polymères conjugués dopés comme le polyacétylène, expliquée en termes de solitons, de polarons ou de bipolarons, repose au niveau des concepts sur la méthode de HÜCKEL.

On a souvent essayé de chiffrer les paramètres α et β de HÜCKEL. De nombreuses tables sont disponibles dans la littérature. Le paramètre α est parfois posé égal à zéro : ce qui n'a comme conséquence qu'un déplacement de l'échelle énergétique. Souvent, les paramètres sont déterminés par une technique de moindres-carrés faisant intervenir des données théoriques et expérimentales. Cependant, la valeur des paramètres dépend de la nature de la propriété analysée. SALEM a choisi l'exemple d'une série d'hydrocarbures aromatiques polycondensés (benzène, naphthalène, anthracène, pentacène,...).

À partir d'une corrélation entre le premier potentiel d'ionisation et l'opposé de l'énergie de la **HOMO**, comme le permet le théorème de KOOPMANS, il obtient les estimations :

$$\beta \cong -4\ \text{eV} \cong -90\ \text{kcal mol}^{-1} \qquad \alpha \cong -5{,}9\ \text{eV} \cong -136\ \text{kcal mol}^{-1}$$

La corrélation qui repose sur la première transition singulet-singulet comparée à la différence d'énergie entre la **LUMO** et la **HOMO** donne :

$$\beta \cong -2{,}4\ \text{eV} \cong -55\ \text{kcal mol}^{-1}$$

Enfin, la corrélation avec l'énergie de résonance nous apporte une troisième estimation, également largement différente :

$$\beta \cong -0{,}8\ \text{eV} \cong -18\ \text{kcal mol}^{-1}$$

L'explication de ces variations provient du fait que certaines expériences mettent en jeu des différences d'énergie tandis que d'autres relèvent de l'énergie totale. Ces grandes différences sont liées à des balances délicates entre effets monoélectroniques (énergies cinétiques et énergies d'attraction entre les noyaux et les électrons) et effets biélectroniques (répulsion entre les électrons).

Une analyse détaillée permet d'identifier la forme que doivent avoir les paramètres α et β dans les différents type d'expérience.

Cette analyse est l'occasion d' insister sur la nécessité de n'utiliser les méthodes empiriques et semi-empiriques que dans un cadre théorique très bien défini. Les paramétrisations

dépendent directement des données expérimentales qui ont été utilisées. Des paramètres obtenus à partir de données spectroscopiques n'ont pas la même signification que ceux tirés de chaleurs d'atomisation, de moments dipolaires ou de paramètres structuraux. Les utiliser dans un domaine pour lequel ils n'ont pas été sélectionnés mène à des résultats totalement erronés.

La base elle-même de la méthode de HÜCKEL, c'est-à-dire l'approximation π pose problème et doit être relativisée. Dans une série d'articles essentiels, CLEMENTI a montré dnas les années soixante, pour une série de molécules aromatiques comme la pyridine ou le pyrrole, que si, mathématiquement, les niveaux σ et π sont bien factorisés, on ne retrouve cependant pas la succession idéale : couches internes - orbitales σ - orbitales π. Les énergies des orbitales π et des orbitales σ s'imbriquent les unes dans les autres.

Enfin, il ne faut pas oublier que la séparation σ-π n'est mathématiquement rigoureuse que dans le cas d'une molécule plane. Essayer de l'utiliser dans le cas de molécules qui ont perdu cette stricte planéité (ne fût-ce que par la substitution d'un hydrogène par un groupement méthyle) relève de la pirouette intellectuelle.

6.10 Une approche matricielle de la méthode de Huckel

Afin de familiariser le lecteur avec les techniques matricielles qui interviennent dans le traitement sur ordinateur et dans les méthodes modernes de la chimie computationnelle, nous donnons ci-dessous, dans l'exemple de l'éthylène et du butadiène, l'équivalence entre les relations algébriques habituelles et leur notation matricielle.

Ethylène

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 + \chi_2)$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_2) \qquad \phi_2 = \chi^T \mathbf{c}_2 = (\chi_1 \quad \chi_2)\begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

ou plus globalement :

$$\phi = (\phi_1 \quad \phi_2) = \chi^T(\mathbf{c}_1 \quad \mathbf{c}_2) = \chi^T \mathbf{C} = (\chi_1 \quad \chi_2)\begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

Les éléments de matrice de l'opérateur unité (matrice de recouvrement, ici diagonale, puisque la base d'orbitales atomiques est présumée être orthogonale en méthode de Hückel) et de l'opérateur effectif de l'hamiltonien de Hückel s'obtiennent après intégration :

$$S = \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle$$
$$= \int (\chi_1(\mathbf{r}) \quad \chi_2(\mathbf{r}))\begin{pmatrix} \chi_1(\mathbf{r}) \\ \chi_2(\mathbf{r}) \end{pmatrix} d\mathbf{r}$$
$$= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$h = \langle \phi | h | \phi \rangle$$
$$= \int (\chi_1(\mathbf{r}) \quad \chi_2(\mathbf{r}))h(\mathbf{r})\begin{pmatrix} \chi_1(\mathbf{r}) \\ \chi_2(\mathbf{r}) \end{pmatrix} d\mathbf{r}$$
$$= \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

Les deux énergies s'obtiennent séparément par les opérations matricielles :

$$\varepsilon_1 = \mathbf{c}_1^{\dagger} h \mathbf{c}_1$$

$$= \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} = \alpha + \beta$$

$$\varepsilon_2 = \mathbf{c}_2^{\dagger} h \mathbf{c}_2$$

$$= \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} = \alpha - \beta$$

ou plus globalement :

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{C}^{\dagger} h \mathbf{C}$$

$$= \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \alpha + \beta & 0 \\ 0 & \alpha - \beta \end{pmatrix}$$

Il est utile ici de définir la matrice rectangulaire qui ne regroupe que les orbitales moléculaires occupées, $\mathbf{C}^0$. Dans ce cas particulier, elle est équivalente à la matrice $\mathbf{c}_1$. Nous constatons cependant que la multiplication à droite par la matrice $\mathbf{c}_1^{\dagger}$ nous fournit la matrice des charges et des indices de liaison (au facteur 2 près) :

$$\mathbf{C}^0 = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \qquad \mathbf{C}^{0\dagger} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{R} = \mathbf{C}^0 \mathbf{C}^{0\dagger} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

La matrice des charges et des indices de liaison est donc égale à $2\mathbf{R}$. Cette matrice $\mathbf{R}$ a la propriété remarquable d'être idempotente, c'est à dire que son carré est égale à elle-même. En algèbre réelle, seul les nombres 0 et 1 ont cette propriété :

$$\mathbf{R}^2 = \mathbf{R} \times \mathbf{R} = \mathbf{R}$$

$$\mathbf{R}^2 = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} = \mathbf{R}$$

Butadiène

$$\phi_1 = 0{,}37\chi_1 + 0{,}60\chi_2 + 0{,}60\chi_3 + 0{,}37\chi_4$$

$$= \chi^T \mathbf{c}_1 = \begin{pmatrix} \chi_1 & \chi_2 & \chi_3 & \chi_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0{,}37 \\ 0{,}60 \\ 0{,}60 \\ 0{,}37 \end{pmatrix}$$

$$\phi_2 = 0{,}60\chi_1 + 0{,}37\chi_2 - 0{,}37\chi_3 - 0{,}60\chi_4$$

$$= \chi^T \mathbf{c}_2 = \begin{pmatrix} \chi_1 & \chi_2 & \chi_3 & \chi_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0{,}60 \\ 0{,}37 \\ -0{,}37 \\ -0{,}60 \end{pmatrix}$$

$$\phi_3 = 0{,}60\chi_1 - 0{,}37\chi_2 - 0{,}37\chi_3 + 0{,}60\chi_4$$

$$= \chi^T \mathbf{c}_3 = \begin{pmatrix} \chi_1 & \chi_2 & \chi_3 & \chi_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0{,}60 \\ -0{,}37 \\ -0{,}37 \\ 0{,}60 \end{pmatrix}$$

$$\phi_4 = 0{,}37\chi_1 - 0{,}60\chi_2 + 0{,}60\chi_3 - 0{,}37\chi_4$$

$$= \chi^T \mathbf{c}_4 = \begin{pmatrix} \chi_1 & \chi_2 & \chi_3 & \chi_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0{,}37 \\ -0{,}60 \\ 0{,}60 \\ -0{,}37 \end{pmatrix}$$

$$\phi = \begin{pmatrix}\phi_1 & \phi_2 & \phi_3 & \phi_4\end{pmatrix} = \chi^T \begin{pmatrix}\mathbf{c}_1 & \mathbf{c}_2 & \mathbf{c}_3 & \mathbf{c}_4\end{pmatrix} = \chi^T \mathbf{C}$$

$$= \begin{pmatrix}\chi_1 & \chi_2 & \chi_3 & \chi_4\end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0{,}37 & 0{,}60 & 0{,}60 & 0{,}37 \\ 0{,}60 & 0{,}37 & -0{,}37 & -0{,}60 \\ 0{,}60 & -0{,}37 & -0{,}37 & 0{,}60 \\ 0{,}37 & -0{,}60 & 0{,}60 & -0{,}37 \end{pmatrix}$$

$$S = \langle \phi | \phi \rangle$$

$$= \int \begin{pmatrix}\chi_1(\mathbf{r}) & \chi_2(\mathbf{r}) & \chi_3(\mathbf{r}) & \chi_4(\mathbf{r})\end{pmatrix} \begin{pmatrix}\chi_1(\mathbf{r}) \\ \chi_2(\mathbf{r}) \\ \chi_3(\mathbf{r}) \\ \chi_4(\mathbf{r})\end{pmatrix} d\mathbf{r}$$

$$= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$h = \langle \phi | h | \phi \rangle$$

$$= \int \begin{pmatrix}\chi_1(\mathbf{r}) & \chi_2(\mathbf{r}) & \chi_3(\mathbf{r}) & \chi_4(\mathbf{r})\end{pmatrix} h(\mathbf{r}) \begin{pmatrix}\chi_1(\mathbf{r}) \\ \chi_2(\mathbf{r}) \\ \chi_3(\mathbf{r}) \\ \chi_4(\mathbf{r})\end{pmatrix} d\mathbf{r}$$

$$= \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

$$\varepsilon_1 = \mathbf{c}_1^{\dagger} \, h \, \mathbf{c}_1$$

$$= \begin{pmatrix} 0{,}37 & 0{,}60 & 0{,}60 & 0{,}37 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0{,}37 \\ 0{,}60 \\ 0{,}60 \\ 0{,}37 \end{pmatrix} = \alpha + 1{,}618\,\beta$$

$$\varepsilon_2 = \mathbf{c}_2^{\dagger}\, h\, \mathbf{c}_2$$

$$= \begin{pmatrix} 0{,}60 & 0{,}37 & -0{,}37 & -0{,}60 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0{,}60 \\ 0{,}37 \\ -0{,}37 \\ -0{,}60 \end{pmatrix} = \alpha + 1{,}618\,\beta$$

$$\varepsilon_3 = \mathbf{c}_3^{\dagger}\, h\, \mathbf{c}_3$$

$$= \begin{pmatrix} 0{,}60 & -0{,}37 & -0{,}37 & 0{,}60 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0{,}60 \\ -0{,}37 \\ -0{,}37 \\ 0{,}60 \end{pmatrix} = \alpha - 1{,}618\,\beta$$

$$\varepsilon_4 = \mathbf{c}_4^{\dagger}\, h\, \mathbf{c}_4$$

$$= \begin{pmatrix} 0{,}37 & -0{,}60 & 0{,}60 & -0{,}37 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0{,}37 \\ -0{,}60 \\ 0{,}60 \\ -0{,}37 \end{pmatrix} = \alpha - 1{,}618\,\beta$$

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_4 \end{pmatrix} = \mathbf{C}^{\dagger}\, h\, \mathbf{C}$$

$$= \begin{pmatrix} 0{,}37 & 0{,}60 & 0{,}60 & 0{,}37 \\ 0{,}60 & 0{,}37 & -0{,}37 & -0{,}60 \\ 0{,}60 & -0{,}37 & -0{,}37 & 0{,}60 \\ 0{,}37 & -0{,}60 & 0{,}60 & -0{,}37 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0{,}37 & 0{,}60 & 0{,}60 & 0{,}37 \\ 0{,}60 & 0{,}37 & -0{,}37 & -0{,}60 \\ 0{,}60 & -0{,}37 & -0{,}37 & 0{,}60 \\ 0{,}37 & -0{,}60 & 0{,}60 & -0{,}37 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \alpha + 1{,}618 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha + 1{,}618 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha + 1{,}618 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha + 1{,}618 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{C}^0 = \begin{pmatrix} 0{,}37 & 0{,}60 \\ 0{,}60 & 0{,}37 \\ 0{,}60 & -0{,}37 \\ 0{,}37 & -0{,}60 \end{pmatrix} \qquad \mathbf{C}^{0\dagger} = \begin{pmatrix} 0{,}37 & 0{,}60 & 0{,}60 & 0{,}37 \\ 0{,}60 & 0{,}37 & -0{,}37 & -0{,}60 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{R} = \mathbf{C}^0 \mathbf{C}^{0\dagger} = \begin{pmatrix} 0,37 & 0,60 \\ 0,60 & 0,37 \\ 0,60 & -0,37 \\ 0,37 & -0,60 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0,37 & 0,60 & 0,60 & 0,37 \\ 0,60 & 0,37 & -0,37 & -0,60 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} 0,5 & 0,44 & 0 & -0,22 \\ 0,44 & 0,5 & 0,22 & 0 \\ 0 & 0,22 & 0,5 & 0,44 \\ -0,22 & 0 & 0,44 & 0,5 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{R}^2 = \mathbf{R} \times \mathbf{R} = \mathbf{R}$$

$$= \begin{pmatrix} 0,5 & 0,44 & 0 & -0,22 \\ 0,44 & 0,5 & 0,22 & 0 \\ 0 & 0,22 & 0,5 & 0,44 \\ -0,22 & 0 & 0,44 & 0,5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0,5 & 0,44 & 0 & -0,22 \\ 0,44 & 0,5 & 0,22 & 0 \\ 0 & 0,22 & 0,5 & 0,44 \\ -0,22 & 0 & 0,44 & 0,5 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} 0,5 & 0,44 & 0 & -0,22 \\ 0,44 & 0,5 & 0,22 & 0 \\ 0 & 0,22 & 0,5 & 0,44 \\ -0,22 & 0 & 0,44 & 0,5 \end{pmatrix}$$

6.11. UNE TABLE RESTREINTE D'ENERGIES ET COEFFICIENTS DES ORBITALES MOLECULAIRES EN METHODE DE HÜCKEL

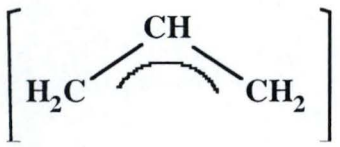
1. Éthylène

$$CH_2 = CH_2$$

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

$$\varepsilon_1 = \alpha+\beta \qquad \phi_1 = 0{,}71\,\chi_1 + 0{,}71\,\chi_2$$
$$\varepsilon_2 = \alpha-\beta \qquad \phi_2 = 0{,}71\,\chi_1 - 0{,}71\,\chi_2$$

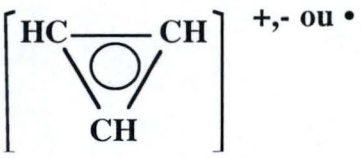
2. Cation, anion ou radical allyle



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

$$\varepsilon_1 = \alpha+1{,}4\beta \qquad \phi_1 = 0{,}50\,\chi_1 + 0{,}71\,\chi_2 + 0{,}50\,\chi_3$$
$$\varepsilon_2 = \alpha \qquad \phi_2 = 0{,}71\,\chi_1 - 0{,}71\,\chi_3$$
$$\varepsilon_3 = \alpha-1{,}4\beta \qquad \phi_3 = 0{,}50\,\chi_1 - 0{,}71\,\chi_2 + 0{,}50\,\chi_3$$

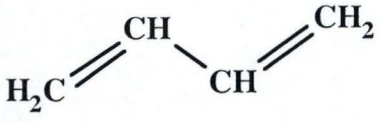
3. Cation, anion ou radical cyclopropényl



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

$$\varepsilon_1 = \alpha+2\beta \qquad \phi_1 = 0{,}58\,\chi_1 + 0{,}58\,\chi_2 + 0{,}58\,\chi_3$$
$$\varepsilon_2 = \alpha-\beta \qquad \phi_2 = 0{,}41\,\chi_1 + 0{,}41\,\chi_2 - 0{,}81\,\chi_3$$
$$\varepsilon_3 = \alpha-\beta \qquad \phi_3 = 0{,}71\,\chi_1 - 0{,}71\,\chi_2$$

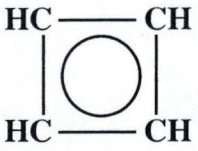
4. Butadiène



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

$$\varepsilon_1 = \alpha + 1{,}6\beta \qquad \phi_1 = 0{,}37\,\chi_1 + 0{,}60\,\chi_2 + 0{,}60\,\chi_3 + 0{,}37\,\chi_4$$
$$\varepsilon_2 = \alpha + 0{,}6\beta \qquad \phi_2 = 0{,}60\,\chi_1 + 0{,}37\,\chi_2 - 0{,}37\,\chi_3 - 0{,}60\,\chi_4$$
$$\varepsilon_3 = \alpha - 0{,}6\beta \qquad \phi_3 = 0{,}60\,\chi_1 - 0{,}37\,\chi_2 - 0{,}37\,\chi_3 + 0{,}60\,\chi_4$$
$$\varepsilon_4 = \alpha - 1{,}6\beta \qquad \phi_4 = 0{,}37\,\chi_1 - 0{,}60\,\chi_2 + 0{,}60\,\chi_3 - 0{,}37\,\chi_4$$

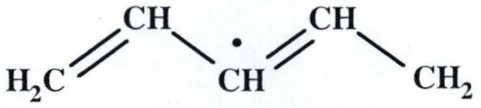
5. Cyclobutadiène



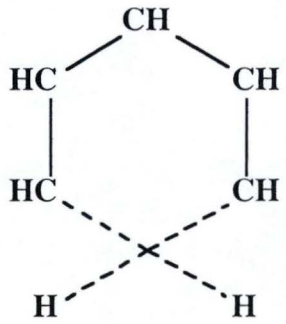
$$\begin{vmatrix} \alpha-\varepsilon & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha-\varepsilon & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-\varepsilon & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \alpha-\varepsilon \end{vmatrix}$$

$$\varepsilon_1 = \alpha + 2\beta \qquad \phi_1 = 0{,}50\,\chi_1 + 0{,}50\,\chi_2 + 0{,}50\,\chi_3 + 0{,}50\,\chi_4$$
$$\varepsilon_2 = \alpha \qquad \phi_2 = 0{,}50\,\chi_1 + 0{,}50\,\chi_2 - 0{,}50\,\chi_3 - 0{,}50\,\chi_4$$
$$\varepsilon_3 = \alpha \qquad \phi_3 = 0{,}50\,\chi_1 - 0{,}50\,\chi_2 - 0{,}50\,\chi_3 + 0{,}50\,\chi_4$$
$$\varepsilon_4 = \alpha - 2\beta \qquad \phi_4 = 0{,}50\,\chi_1 - 0{,}50\,\chi_2 + 0{,}50\,\chi_3 - 0{,}50\,\chi_4$$

6. Radical pentadiényle



ou



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

$$\varepsilon_1 = \alpha + 1{,}7\,\beta \qquad \phi_1 = 0{,}29\,\chi_1 + 0{,}50\,\chi_2 + 0{,}58\,\chi_3 + 0{,}50\,\chi_4 + 0{,}29\,\chi_5$$

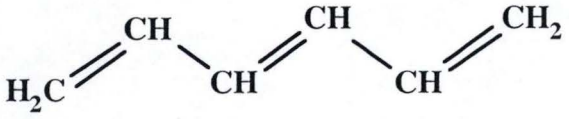
$$\varepsilon_2 = \alpha + \beta \qquad \phi_2 = 0{,}50\,\chi_1 + 0{,}50\,\chi_2 - 0{,}50\,\chi_4 - 0{,}50\,\chi_5$$

$$\varepsilon_3 = \alpha \qquad \phi_3 = 0{,}58\,\chi_1 - 0{,}58\,\chi_3 + 0{,}58\,\chi_5$$

$$\varepsilon_4 = \alpha - \beta \qquad \phi_4 = 0{,}50\,\chi_1 - 0{,}50\,\chi_2 + 0{,}50\,\chi_4 - 0{,}50\,\chi_5$$

$$\varepsilon_5 = \alpha - 1{,}7\,\beta \qquad \phi_5 = 0{,}29\,\chi_1 - 0{,}50\,\chi_2 + 0{,}58\,\chi_3 - 0{,}50\,\chi_4 + 0{,}29\,\chi_5$$

7. Hexatriène



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

$$\varepsilon_1 = \alpha+1{,}8\beta \qquad \phi_1 = 0{,}23\,\chi_1+0{,}42\,\chi_2+0{,}52\,\chi_3+0{,}52\,\chi_4+0{,}42\,\chi_5+0{,}23\,\chi_6$$

$$\varepsilon_2 = \alpha+1{,}2\beta \qquad \phi_2 = 0{,}42\,\chi_1+0{,}52\,\chi_2+0{,}23\,\chi_3-0{,}23\,\chi_4-0{,}52\,\chi_5-0{,}42\,\chi_6$$

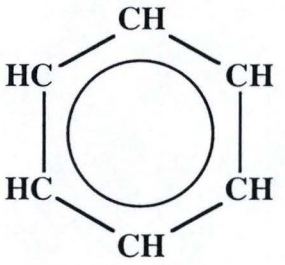
$$\varepsilon_3 = \alpha+0{,}4\beta \qquad \phi_3 = 0{,}52\,\chi_1+0{,}23\,\chi_2-0{,}42\,\chi_3-0{,}42\,\chi_4+0{,}23\,\chi_5+0{,}52\,\chi_6$$

$$\varepsilon_4 = \alpha-0{,}4\beta \qquad \phi_4 = 0{,}52\,\chi_1-0{,}23\,\chi_2-0{,}42\,\chi_3+0{,}42\,\chi_4+0{,}23\,\chi_5-0{,}52\,\chi_6$$

$$\varepsilon_5 = \alpha-1{,}2\beta \qquad \phi_5 = 0{,}42\,\chi_1-0{,}52\,\chi_2+0{,}23\,\chi_3+0{,}23\,\chi_4-0{,}52\,\chi_5+0{,}42\,\chi_6$$

$$\varepsilon_6 = \alpha-1{,}8\beta \qquad \phi_6 = 0{,}23\,\chi_1-0{,}42\,\chi_2+0{,}52\,\chi_3-0{,}52\,\chi_4+0{,}42\,\chi_5-0{,}23\,\chi_6$$

8. Benzène



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

$$\varepsilon_1 = \alpha+2\beta \qquad \phi_1 = 0{,}41\,\chi_1 + 0{,}41\,\chi_2 + 0{,}41\,\chi_3 + 0{,}41\,\chi_4 + 0{,}41\,\chi_5 + 0{,}41\,\chi_6$$

$$\varepsilon_2 = \alpha+\beta \qquad \phi_2 = 0{,}50\,\chi_2 + 0{,}50\,\chi_3 - 0{,}50\,\chi_5 - 0{,}50\,\chi_6$$

$$\varepsilon_3 = \alpha+\beta \qquad \phi_3 = 0{,}58\,\chi_1 + 0{,}29\,\chi_2 - 0{,}29\,\chi_3 - 0{,}58\,\chi_4 - 0{,}29\,\chi_5 + 0{,}29\,\chi_6$$

$$\varepsilon_4 = \alpha-\beta \qquad \phi_4 = 0{,}71\,\chi_1 - 0{,}50\,\chi_2 - 0{,}50\,\chi_3 + 0{,}71\,\chi_4 - 0{,}50\,\chi_5 - 0{,}50\,\chi_6$$

$$\varepsilon_5 = \alpha-\beta \qquad \phi_5 = 0{,}50\,\chi_2 - 0{,}50\,\chi_3 + 0{,}50\,\chi_5 - 0{,}50\,\chi_6$$

$$\varepsilon_6 = \alpha-2\beta \qquad \phi_6 = 0{,}41\,\chi_1 - 0{,}41\,\chi_2 + 0{,}41\,\chi_3 - 0{,}41\,\chi_4 + 0{,}41\,\chi_5 - 0{,}41\,\chi_6$$

6.12. LE VERDICT DES METHODES DITES "AB INITIO"

6.13. UNE INTERVIEW DE ERICH HÜCKEL

Notre interlocuteur est le professeur Erich Hückel. Dans chaque manuel de chimie physique ou théorique, on associe son nom, bien connu de tous les chimistes, à deux domaines.

Avec Peter Debye et Lars Onsager, Erich Hückel est l'auteur de la théorie Debye-Hückel sur électrolytes forts. En supposant que les électrolytes forts se dissocient complètement et que le mouvement de chaque ion est influencé par la charge électrique des ions voisins, ils ont pu calculer le comportement osmotique et la conductivité de solutions fortement diluées.

Erich Hückel a cependant acquis une plus grande popularité par ses recherches dans un domaine tout à fait différent. Il a découvert deux méthodes de mécanique quantique qui permettent de calculer la distribution des électrons et des énergies de liaison dans les doubles liaisons carbone carbone. Il a catégoriquement simplifié le calcul par n'importe quel méthode en séparant les électrons π et σ de la double liaison et en supposant qu'il n'y a aucun effet dynamique entre les deux différents types d'électrons. Ce concept se révéla être particulièrement utile à Hückel. En effet, il lui permit d'interpréter les conditions de liaison dans le benzène dont la structure n'avait jamais été élucidée jusqu'alors. Mais ce sont les possibilités futures d'une théorie qui lui donnent sa valeur. Sous ce rapport aussi, les deux méthodes se révélèrent fructueuses. La supposition selon laquelle chaque hydrocarbure monocyclique doté de $4n + 2$ électrons π (n = 0, 1, 2 ...) aurait des caractéristiques "aromatiques" fut démontrée de manière remarquable. La théorie expliquait aussi l'acidité surprenante du cyclopentadiene. Quand ce composant se dissocie, un anion cyclopentadienyl se forme qui, ayant six électrons π dans un cycle plan à cinq pièces, obéi à la règle de Hückel. En 1954, W. v. E. Doering a pu démontrer que ce qui était obtenu par la bromuration et le chauffage du cycloheptatriene était le bromure de tropylium, un composant bien connu ressemblant à du sel. Avec ses six électrons π dans un cycle plan à sept membres, le cation tropylium est pareil à un système d'Hückel. Finalement, R. Breslow a réussi a synthétiser les sels de cyclopropilium qui, avec leurs deux électrons π dans un cycle plan à trois pièces, représentent les composants "aromatiques" les plus simples.

Bien que Erich Hückel soit physicien, une grande partie de son travail a contribué à résoudre des problèmes de chimie. Nous l'avons interrogé à propos de son éducation qui a favorisé ces travaux interdisciplinaires.

Hückel J'ai reçu une très bonne formation à la maison. Mon père, spécialiste en médecine interne à Tübingen, s'était retiré à Göttingen assez tôt pour raisons familiales. J'avais deux frères. Vous connaissez certainement l'aîné, Walter. [Walter Hückel, né à Charlottenburg; Doctorat à Göttingen; Freiburg, Greifswald, Tübingen.] Je suis le deuxième. Mon frère cadet, qui était pathologiste, mourut jeune. Mon père était très intéressé par les sciences naturelles et faisait, par exemple, des expériences de chimie avec nous. Nous avons étudié très tôt le livre de Ostwald "Die Schule der Chemie". Nous avions construit un laboratoire pour nos expériences de chimie et de physique et mon père fabriquait lui-même les appareils avec lesquels il refaisait des expériences, l'expérience de Hertz par exemple. Notre père nous a familiarisé assez tôt avec tous les aspects des sciences naturelles. Mon frère, Walter, avait déjà décidé d'étudier la chimie à l'âge de 13 ans. J'ai choisi d'étudier la physique juste avant de terminer mes études secondaires. Seul mon premier semestre d'étude ne fut pas perturbé. Après, la guerre a éclaté et, en 1915 ou en 1916, j'ai dû arrêter complètement mes études. Etant donné que j'étais inapte au service militaire, j'ai été engagé comme assistant scientifique dans une station-pilote expérimentale où l'on travaillait sur des questions d'aérodynamique. Après la guerre, j'ai repris mes études de physique à Göttingen. J'ai commencé mon doctorat en 1920 sous la direction de Debye. C'était une étude expérimentale de "la dispersion des rayons X par les cristaux liquides" que O. Lehman pensait avoir découvert. Rien n'en sortit sauf que ces "cristaux liquides" n'étaient pas des cristaux mais tout au plus un essaim organisé de molécules. Au début de l'année 1921, lorsque j'ai présenté ma thèse, Debye était déjà parti de Göttingen pour Zürich.

Journaliste Quand avez-vous commencé à travailler sur les électrolytes forts ?

Hückel En 1921 déjà, Debye voulait que je sois son assistant à Zürich, mais ce ne fut pas possible car l'emploi était limité pour les étrangers en Suisse. On m'a alors offert une place en tant qu'assistant de Hilbert, un mathématicien très connu. Un an plus tard, c'est Max Born qui me proposa une place d'assistant, toujours à Göttingen. La nouvelle théorie quantique n'avait pas encore été découverte à cette époque. Je travaillais donc avec Born sur le spectre rotationnel des molécules polyatomiques selon l'ancienne théorie. Tout (ce que j'avais à faire) fut finalement expliqué. Born avait développé le concept et mon travail se révéla être un fouillis de calculs numériques désagréable, comme, par exemple, insérer des chiffres dans des formules et calculer les réponses. Je n'aimais pas vraiment cela. Finalement, j'ai reçu une invitation de Debye à l'automne 1922, il me voulait comme assistant à Zürich. J'ai accepté immédiatement, d'abord parce que j'avais passé toute ma jeunesse et mes études à Göttingen et que j'avais envie de voir autre chose mais aussi parce je n'aimais le travail que j'effectuais avec Born. Je ne savais pas que la nouvelle mécanique quantique verrait bientôt le jour dans le laboratoire de Born. De toute manière, je doute que mon talent et mes connaissances en mathématiques m'aient permis de me rendre utile. En effet, selon Born, à cette époque, même Heisenberg ne savait pas ce qu'était une matrice. Aujourd'hui, certains pensent qu'il faudrait les enseigner dès l'école primaire!

Journaliste Vous n'êtes donc pas déçu d'avoir quitté Göttingen ?

Hückel Non, certainement pas. Je pense que je n'aurais pas pu effectuer ce que Born m'aurais demandé ou ce qui aurait été indispensable pour participer à l'évolution des mécaniques quantiques. Donc, j'ai rejoint Debye à Zürich. Il m'a immédiatement présenté le problème des électrolytes forts. Il en avait déjà écrit les équations de base. Celles-ci devaient encore être approfondies, calculées et débattues. Ce qui fut mon travail, à partir duquel Debye développa sa théorie des électrolytes forts. Peu après, j'ai écrit un article à propos de ces recherches pour le "Ergebnissen der exakten Naturwisseschaften". Ce qui nous mena à un affrontement avec le célèbre Nernst. Il ne voulait pas croire que les électrolytes forts pouvait être considérés comme complètement dissociés. Je l'ai alors rencontré à une réunion où il m'a passé un savon, me soutenant que je n'avais écrit que des balivernes et m'incitant à me rétracter. Je ne le fis évidemment pas. Quelques années plus tard, il admit qu'il avait eu tort.

La théorie des électrolytes a alors pris une curieuse orientation. J'étais assis dans le bureau de Debye en train de débattre de quelque chose avec lui quand un grand blond, très jeune, entra. Quand Debye lui demanda ce qu'il voulait, il dit simplement : "Votre théorie n'est pas correcte." Il s'agissait d'Onsager, lequel devint mon ami et reçu le prix Nobel en 1968. Il avait raison. Il y avait encore une erreur dans la théorie de la conductivité. Le mouvement de Brown de l'ion central n'avait pas été pris en considération. Onsager a alors développé une méthode afin de traiter ce problème mathématiquement. Plus tard, une fois généralisée, sa méthode devint la base de l'important travail qu'il réalisa sur les processus irréversibles.

Journaliste De quelle manière êtes-vous passé de la recherche sur les électrolytes à la chimie quantique ?

Hückel Après une éprouvante maladie, j'ai quitté Zürich muni d'une bourse de la Fondation Rockfeller pour travailler avec Donnan, qui axait ses recherches sur le domaine de la chimie colloïdale. [Auparavant, Hückel avait écrit un article sur les colloïdes et en avait débattu longuement avec son beau-père, le chimiste R. Zsigmondy spécialisé dans ce domaine.] Quand j'ai rencontré Debye à Londres quelques temps après, je lui ai demandé conseil. En effet, le travail que je m'étais assigné ne progressait pas suffisamment vite. Il m'orienta vers la mécanique ondulatoire de Schrödinger, m'assurant qu'il paraissait prometteur de l'appliquer aux problèmes chimiques. Cela me parut censé car l'on pouvait se rendre compte, même à l'époque, que cette nouvelle théorie serait à la base de tous les processus atomiques et moléculaires. Je n'étais cependant pas prêt à m'attaquer à ce problème bien spécifique. C'est pourquoi j'ai commencé à m'y préparer dans les domaines mathématique et de la mécanique ondulatoire. J'ai parcouru les articles de Schrödinger, le texte de Courant et Hilbert, le livre de Weyl "Gruppentheorie und Quantenmechanik" et

beaucoup d'autres travaux. Dans ce but, j'avais interrompu mon séjour à Londres pour prendre "des vacances" à Göttingen. C'est à ce moment que mon premier enfant est né. C'était en 1928 (je m'étais marié en 1925). Quand je me suis senti suffisamment prêt à affronter la théorie quantique, j'ai rejoint Niels Bohr à Copenhague. Bohr me conseilla un article, récemment rédigé par Heitler et London, qui traitait de la molécule d'hydrogène. Il proposait de traiter la double liaison par la mécanique ondulatoire. C'est alors que j'ai commencé mes calculs sur la double liaison carbone-carbone selon la mécanique quantique à Copenhague. Mais ce n'est qu'à Leipzig où je me rendis avec une bourse du "Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft" que mes recherches avancèrent. A cette époque, Hund et Heisenberg travaillaient à Leipzig et ce dernier était entouré d'une équipe de jeune scientifiques parmi lesquels Bloch et Mulliken qui reçurent tous les deux le prix Nobel ultérieurement.

Journaliste Il est difficile aujourd'hui de s'imaginer les conditions dans lesquelles votre concept a pris forme. Pourriez-vous nous présenter brièvement quelle était la théorie la mieux considérée à propos des doubles liaisons et des composants aromatiques ?

Hückel Il n'y avait en fait pas de théorie. Quels étaient les concepts admis en chimie organique ? Il y avait le concept de la "valence", les valences dirigées, le modèle tétraédrique du carbone, par exemple. Pour les doubles liaisons, il y avait un modèle selon lequel deux tétraèdres se joignaient suivant leur bord. Mais cela avait posé certains problèmes. En effet, les distances n'étaient pas égales et ne pouvaient être égalisées.

Journaliste En plus, ce n'était pas basé sur une théorie.

Hückel Ce n'était pas basé sur une théorie. C'était seulement une dessin inexact. On parlait aussi de saturation de valence, les valences partielles de Thiele, etc. Peu de théories avaient été élaborées afin de mettre un peu d'ordre dans cette multitude d'observations. Pauling avait essayé à un certain moment d'interpréter cette liaison de tétraèdres par les théories quantiques mais il avait rapidement abandonné l'idée.

Journaliste Quelle étincelle de génie vous a aidé à poursuivre vos idées ?

Hückel Il y avait d'abord tous les points de vue heuristiques. Nous savions que les molécules avec des doubles liaisons carbone-carbone possédaient certaines propriétés spéciales, en rapport, par exemple, avec l'absorption de la lumière, la réfraction et les chaleurs de formation. Par dessus tout, nous étions conscients qu'il n'y avait pas de "rotation libre" autour d'une double liaison carbone-carbone parce qu'on avait observé l'isométrie cis-trans. Cela semblait indiquer que les électrons de la double liaison étaient répartis d'une telle manière qu'ils stabilisaient une disposition

dans laquelle les atomes de la double liaison et ceux qui y étaient directement liés formaient un plan commun. Cela pouvait être expliqué de la manière suivante : si l'on définit un plan dans la molécule, on fait un classement dans les fonctions des électrons (couche *L*) des atomes de carbone. Trois d'entre elles ont des fonctions d'ondes symétriques au plan de la molécule. La dernière est antisymétrique au plan. Elle peut, par exemple, avoir un noeud. Les trois premières sont appelées les fonctions hybrides et forment avec les trois atomes voisins les liaisons "σ". La quatrième est la fonction antisymétrique appelée fonction "π". La liaison qui correspond à la deuxième ligne de la double liaison naît de l'effet qu'a cette fonction sur les atomes voisins. La distribution d'énergie de ces atomes autour de la double liaison est stabilisée..

Journaliste Néanmoins, le facteur décisif fut la séparation de la double liaison en une liaison σ et π. Cela résulte-t-il de certains calculs ?

Hückel Non, il y avait deux considérations qualitatives. La première est énergétique : les électrons σ sont liézs plus fortement. La seconde est relative à la symétrie : les fonctions σ et π ont des symétries différentes. La fonction σ est symétrique et la fonction π antisymétrique par rapport au plan de la molécule.

Journaliste Etait-ce un modèle purement mathématique ou avait-on des idées concrètes de ce que l'on qualifie aujourd'hui d'orbitales ?

Hückel Ce n'était pas un modèle purement mathématique. Auparavant, j'avais tout essayé pour expliquer la rotation réduite autour de la double liaison sur base des effets des substitutuants. Je ne l'ai cependant jamais publié parce que je n'avais obtenu aucun résultat. Il fallut donc conclure que l'origine de cette stabilité empêchant la rotation se trouvait dans la double liaison même.

Journaliste C'est tout à fait censé car de toute façon les doubles liaisons substituées auraient provoqué une rotation plus ou moins importante.

Hückel On peut l'affirmer dans certains cas. Celui du biphényl, par exemple. La liaison joignant les deux cycles de phényl n'est pas une liaison simple ordinaire mais bien une double liaison partielle. Dans ce cas, les substitutuants en position ortho déterminent la rotation autour de la liaison.

C'est alors que je suis passé au benzène. On avait alors certaines difficultés avec la formule de Kekulé; on pouvait décrire deux structures mais il était impossible de déterminer expérimentalement où étaient situées les doubles liaisons. Comment me suis-je intéressé au benzène ? Je n'en sais plus rien. Peut-être l'ai-je fait moi-même ou mon frère me l'a-t-il indiqué. Il était clair qu'il fallait passer à ce problème.

Journaliste Pour un chimiste, oui.

Hückel C'est pour cette raison que mon frère m'a donné le truc, je suppose. Tout le monde me disait que le problème était beaucoup trop compliqué. Mais je pensais cependant qu'il devait y avoir un moyen de le résoudre. Le point fondamental était qu'il fallait considérer toute la molécule et non simplement les effets des atomes voisins. On pouvait le déduire des effets d'orientation des substituants, qui transmettent d'une certaine manière la perturbation à travers le cycle. Le plus remarquable, c'est que quand je traitais les électrons dans la molécule entière - pour séparer les électrons π et σ - la perturbation traversait la molécule entière, même si je n'utilisais dans mes calculs que les effets des atomes voisins. Dans une certaine mesure, c'est comme une corde qui vibre, que je doit considérer comme un tout même si le mouvement est provoqué par les effets des éléments voisins - qui sont ici infinitésimaux - de la corde. Slater et Bloch avaient déjà élaboré des méthodes de calcul des effets des électrons dans les métaux. Elles étaient appliquées pour l'interprétation du ferromagnétisme, par exemple. Un autre procédé était utilisé par Bloch pour les électrons dans les métaux. J'ai appliqué ces deux méthodes sur les électrons π du benzène. La première m'a finalement mené à ce qu'on appelle VB (valence bond : liaison valence). Et on fait aujourd'hui référence à la seconde en parlant de méthode MO (molecular orbital : orbitale moléculaire) ou HMO (Hückel molecular orbital : orbitale moléculaire de Hückel). La première est plus appropriée à des distances atomiques importantes, alors que la deuxième convient aux distances atomiques plus courtes.

Chemie in unserer Zeit, 4, 180 (1970)
Journal of Chemical Education, 49, 2-4 (1972)
(Traduction de la version anglaise par Vinciane Fanuel-André)

7. LA NOTION DE SPIN ET SON ROLE DANS LA THEORIE DES ORBITALES

7.1. QUELQUES FAITS EXPERIMENTAUX

Jusqu'à présent, à de rares exceptions, nous avons délibérément négligé d'évoquer la notion de spin électronique. Pourtant, le spin se manifeste de plusieurs façons en chimie quantique. Plusieurs expériences que nous rencontrons nous montrent que le schéma tel que nous l'avons élaboré jusqu'ici est incomplet.

Un premier fait expérimental met en évidence le caractère incomplet de notre théorie. Il s'agit du spectre électronique de l'atome d'hélium. Dans l'hypothèse d'une forme de fonction d'onde écrite comme un produit simple, l'état fondamental correspond à une configuration $1s^2$:

$$\Psi^0\left(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2\right) = 1s\left(\mathbf{r}_1\right)\,1s\left(\mathbf{r}_2\right)$$

Pour décrire le premier état excité, nous pouvons exciter soit l'électron 1, soit l'électron 2 dans l'orbitale 2s et nous aurons ainsi deux états excités possibles qui, dans notre approximation, devraient avoir exactement la même énergie:

$$\Psi^0_I\left(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2\right) = 2s\left(\mathbf{r}_1\right)\,1s\left(\mathbf{r}_2\right)$$
$$\Psi^0_{II}\left(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2\right) = 1s\left(\mathbf{r}_1\right)\,2s\left(\mathbf{r}_2\right)$$

Cette formulation pose problème. On y distingue les deux électrons. Or, ceux-ci, comme toutes les particules élémentaires, obéissent au principe d'indiscernabilité. De plus, l'expérience montre quatre niveaux, repartis en trois niveaux dégénérés (triplet) plus stables qu'un dernier niveau (singulet), alors que la formule prévoit deux niveaux 1s2s. De même, pour les configurations $1s2p$, notre schéma simpliste prévoit $3\times2 = 6$ niveaux alors que l'expérience fournit trois triplets et trois singulets, soi 12 niveaux excités.

La théorie est, donc, soit erronée, soit incomplète; en fait, elle est l'une et l'autre.

D'autres expériences, plus directe celles-là, obligent à introduire un nouveau nombre quantique. Ce sont les expériences de Stern et Gerlach et Phipps et Taylor, réalisée l'une avec des atomes d'argent ou d'hydrogène. Un faisceau atomique, d'argent ou d'hydrogène, traverse perpendiculairement un champ magnétique inhomogène caractérisé par un gradient $\frac{\partial H_z}{\partial z}$. En

principe, une force agira sur les particules si celles-ci sont porteuses d'un moment magnétique (μ_Z) :

$$F_Z = \mu_Z \frac{\partial H_Z}{\partial z}$$

Classiquement, si les atomes sont porteurs d'un moment magnétique, l'agitation thermique va orienter ces moments dans toutes les directions. Toutes les projections sur l'axe d'inhomogénéité du champ existeront et on observera une tache de dispersion entre les valeurs minimales $+|\mu_z|$ et maximales $-|\mu_z|$ des projections. L'expérience ne confirme pas ce spectre continu et ne présente que deux raies bien séparées correspondant à une déviation positive et à une autre symétrique mais négative. Il n'y a pas de raie à la position du faisceau non dévié. La réponse est donc claire. Tous les atomes d'argent ou d'hydrogène sont porteurs d'un moment magnétique qui possède deux projections.

En théorie quantique, le moment magnétique généré par un moment orbital de nombre quantique l est relié à la projection d'un moment de quantité de mouvement par l'expression semi-classique :

$$\mu_z = - g \mu m$$

Le magnéton électronique (ou magnéton de Bohr) est un produit de constantes universelles :

$$\mu_e = \frac{eh}{2m_e}$$

comme le magnéton nucléaire (environ deux mille fois plus faible) où la masse de l'électron est remplacée par celle du proton :

$$\mu_p = \frac{eh}{2m_p}$$

Le facteur g est un facteur semi-empirique qui reflète notre ignorance à déterminer les propriétés magnétiques quantiques dans une approximation trop simple. Nous y reviendrons par la suite.

L'examen de la séparation des raies dans les expériences de STERN-GERLACH et PHIPPS-TAYLOR montre que le moment magnétique mis en jeu est d'origine électronique. La séparation

des raies serait deux mille fois plus faible si elle était d'origine nucléaire. Le fait que l'on sache aujourd'hui que le proton est formé de trois quarks[1] n'y change rien.

La première idée qui vient à l'esprit serait d'attribuer le moment magnétique au mouvement orbitalaire de l'électron; mais, tant l'atome d'argent que celui d'hydrogène sont dans un état *s* ($l = 0$) de projection $m = 0$ qui ne devrait pas générer de moment magnétique.

L'hypothèse que le moment magnétique proviendrait d'une excitation dans des états de nombre quantique angulaire plus élevé ne peut être retenue; car, on devrait observer un nombre impair de raies :

- 3 pour l'état *p*, $l = 1$, $\mu_z = -\,g\,\mu$, $\mu_z = 0$, $\mu_z = +\,g\,\mu$,
- 5 pour l'état *d*, $l = 2$, $\mu_z = -\,2g\,\mu$, $\mu_z = -\,g\,\mu$, $\mu_z = 0$, $\mu_z = +\,g\,\mu$, $\mu_z = 2g\,\mu$).

Le moment magnétique observé a donc une autre provenance. L'hypothèse est qu'il s'agit d'un moment magnétique intrinsèque lié à la rotation de l'électron (constitué d'une répartition inhomogène de charge) sur lui même. Dans cette approche, généralement choisie en chimie quantique, on introduit *a posteriori* les propriétés de spin par analogie avec la théorie des moments angulaires.

Moment angulaire orbital	Moment angulaire de spin
$L^2\Psi = l(l+1)\hbar^2\Psi$	$S^2\Psi = s(s+1)\hbar^2\Psi$
$L_z\Psi = m\hbar\Psi$	$S_z\Psi = m_s\hbar\Psi$
dégénérescence = $2l+1$	dégénérescence = $2s+1$

Cette dernière relation qui implique que la dégénérescence est donnée par $2s+1$ nous fixe les propriétés principales du spin puisque, à partir des données expérimentales, nous savons qu'il n'y a que deux raies, donc deux composantes de spin.

On en tire directement :

$$2s + 1 = 2 \qquad s = \frac{1}{2} \qquad m_s = \frac{1}{2} \text{ et } -\frac{1}{2}$$

[1] Le proton de charge +1 est formé de deux quarks "up" de charge +2/3 et d'un quark "down" de charge –1/3; le neutron, de charge nulle, est, quant à lui, formé de deux quarks "down" et d'un quark "up"

La mesure expérimentale montre enfin que dans la formule du moment magnétique intrinsèque de spin :

$$\mu_z = - g_e \mu_e m_s$$

le produit $g_e m_s$ est de l'ordre de 1, ce qui donne une valeur de g_e proche de 2. La valeur exacte est égale à 2.002319.

En conclusion, l'approche que nous avons suivie jusqu'à présent doit être complétée.

La fonction d'onde, l'orbitale de l'atome d'hydrogène, avait été caractérisée par trois nombres quantiques (n, l, m) qui correspondaient aux trois coordonnées spatiales (r, θ, ϕ). Il faut ajouter un quatrième, la projection de spin m_s, qui ne peut prendre que les deux valeurs 1/2 et -1/2. On les représentera encore par les fonctions α ou β, par le spin "up" ou "down" ou par une flèche en haut ($\uparrow$) ou en bas ($\downarrow$).

Comme l'hamiltonien ne dépend pas explicitement des propriétés de spin, on peut factoriser la fonction d'onde en une partie spatiale et en une fonction de spin.

$$\Psi_{nlm}(r,\theta,\varphi) \rightarrow \Psi_{nlms}(r,\theta,\varphi,\omega) = \Psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)\,\sigma(\omega)$$

Dorénavant, nous appellerons spin-orbitale (fonction qui dépend de quatre coordonnées d'espace et de spin) le produit d'une orbitale, fonction qui dépend des trois coordonnées spatiales, et d'une fonction de spin dépendant de la coordonnée de spin.

La théorie du spin électronique ressort directement de la théorie de DIRAC. Dirac y introduit les propriétés relativistes de l'électron. En découle l'existence d'un quatrième nombre quantique ainsi que d'un moment magnétique intrinsèque. La démarche que nous avons suivie se rattache aux concepts de la relativité. En mécanique classique, les notions d'espace (3 coordonnées spatiales) et de temps (1 coordonnée de temps) sont distinctes. En mécanique relativiste, l'espace-temps met sur le même pied quatre coordonnées. Dans la démarche suivie ici, on a remplacé l'orbitale, fonction de trois variables spatiales, par une spin-orbitale, fonction de quatre variables. Le facteur g_e dans la théorie de Dirac est égal à 2. La théorie quantique des champs lui donne la valeur exacte 2.002319. L'écriture de la spin-orbitale comme le produit simple d'une orbitale et d'une fonction de spin obéit au principe mathématique de la séparation des variables. En effet, si on ne tient pas compte des interactions dites de spin-orbite, les hamiltoniens atomiques ou moléculaires ne dépendent que des coordonnées d'espace. On peut donc

formellement l'écrire comme la somme d'un terme spatial et d'un terme de spin nul, ce qui justifie le principe de séparation des variables.

$$h(r,\theta,\varphi,\omega) = h_{spatial}(r,\theta,\varphi) + h_{spin}(\omega)$$

7.2. LES MATRICES DE PAULI POUR UN SPIN ELECTRONIQUE

Les principes que nous avons développés ci-dessus peuvent être formalisés simplement. Le raisonnement tenu dans le paragraphe précédent oblige à admettre les relations suivantes. On y utilise les unités atomiques, soit $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1$:

$$S^2\alpha(\omega) = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\alpha(\omega)$$

$$S^2\beta(\omega) = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\beta(\omega)$$

$$S_z\alpha(\omega) = \frac{1}{2}\alpha(\omega)$$

$$S_z\beta(\omega) = -\frac{1}{2}\beta(\omega)$$

En définissant les fonctions de spin α et β comme des vecteurs colonnes de deux composantes et en choisissant les trois matrices d'ordre 2 qui satisfont les relations de commutations des opérateurs de moment angulaires :

$$\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$S_x = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad S_y = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \qquad S_z = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

on obtient les relations équivalentes :

$$S_z\alpha(\omega) = S_z\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}\alpha(\omega)$$

$$S_z\beta(\omega) = S_z\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = -\frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = -\frac{1}{2}\beta(\omega)$$

$$S^2\alpha(\omega) = \left(S_x^2 + S_y^2 + S_z^2\right)\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{3}{4}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{3}{4}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{3}{4}\alpha(\omega)$$

$$S^2\beta(\omega) = \left(S_x^2 + S_y^2 + S_z^2\right)\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} = \frac{3}{4}\begin{pmatrix}1 & 0\\0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} = \frac{3}{4}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} = \frac{3}{4}\beta(\omega)$$

On peut montrer que les relations de commutation traditionnelles pour les moments angulaires sont satisfaites :

$$S_x S_y - S_y S_x = i S_z$$
$$S_y S_z - S_z S_y = i S_x$$
$$S_z S_x - S_x S_z = i S_y$$

Ainsi :

$$S_x S_y - S_y S_x = \frac{1}{2}\begin{pmatrix}0 & 1\\1 & 0\end{pmatrix}\frac{1}{2}\begin{pmatrix}0 & -i\\i & 0\end{pmatrix} - \frac{1}{2}\begin{pmatrix}0 & -i\\i & 0\end{pmatrix}\frac{1}{2}\begin{pmatrix}0 & 1\\1 & 0\end{pmatrix} = \frac{i}{2}\begin{pmatrix}1 & 0\\0 & -1\end{pmatrix} = iS_z$$

Dans les systèmes de plusieurs spins, il est avantageux de définir des opérateurs de "montée" et de "descente", S^+ et S^- :

$$S^+ = S_x + i S_y = \frac{1}{2}\begin{pmatrix}0 & 1\\1 & 0\end{pmatrix} + \frac{i}{2}\begin{pmatrix}0 & -i\\i & 0\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}0 & 1\\0 & 0\end{pmatrix} =$$

$$S^- = S_x - i S_y = \frac{1}{2}\begin{pmatrix}0 & 1\\1 & 0\end{pmatrix} - \frac{i}{2}\begin{pmatrix}0 & -i\\i & 0\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}0 & 0\\1 & 0\end{pmatrix}$$

avec les propriétés suivantes :

$$S^+|\alpha\rangle = S^+\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}0 & 1\\0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}0\\0\end{pmatrix} = |0\rangle$$

$$S^+|\beta\rangle = S^+\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}0 & 1\\0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} = |\alpha\rangle$$

$$S^-|\alpha\rangle = S^-\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}0 & 0\\1 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} = |\beta\rangle$$

$$S^-|\beta\rangle = S^-\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}0 & 0\\1 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}0\\0\end{pmatrix} = |0\rangle$$

7.3. L'INDISCERNABILITE DES ELECTRONS ET LE PRINCIPE DE PAULI

Notre analyse nous a montré que l'introduction a posteriori du spin revenait, dans un système à un électron à ajouter une fonction α ou β dépendant de la coordonnée de spin ω :

$$\Psi_{nlm}(r,\theta,\varphi) \rightarrow \Psi_{nlms}(r,\theta,\varphi,\omega) = \Psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)\,\sigma(\omega)$$

Dans le cas d'un système à deux électrons, ce concept se généralise en multipliant chacune des deux orbitales par une fonction de spin qui, dans chaque cas, peut être soit α, soit β :

$$\Psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)=\varphi_i(\mathbf{r}_1)\varphi_j(\mathbf{r}_2) \rightarrow \Psi(\mathbf{r}_1,\omega_1,\mathbf{r}_2,\omega_2) = \varphi_i(\mathbf{r}_1)\sigma_i(\omega_1)\varphi_j(\mathbf{r}_2)\sigma_j(\omega_2)$$

Par convention, l'électron 1 est au point de l'espace quadrimensionnel de coordonnées $(\mathbf{r}_1,\omega_1)$ et l'électron 2 au point de coordonnées $(\mathbf{r}_2,\omega_2)$. Le principe d'indiscernabilité établit que, si par rapport à la situation précédente, on permute les coordonnées des deux électrons, soit l'électron 1 au point de coordonnées $(\mathbf{r}_2,\omega_2)$ et l'électron 2 au point de coordonnées $(\mathbf{r}_1,\omega_1)$, l'impossibilité d'identifier les deux électrons rend les deux situations également probables.

En vertu du premier postulat de la mécanique quantique, on a donc :

$$\left|\Psi(\mathbf{r}_1,\omega_1,\mathbf{r}_2,\omega_2)\right|^2 = \left|\Psi(\mathbf{r}_2,\omega_2,\mathbf{r}_1,\omega_1)\right|^2$$

soit :

$$\Psi(\mathbf{r}_1,\omega_1,\mathbf{r}_2,\omega_2) = \pm\Psi(\mathbf{r}_2,\omega_2,\mathbf{r}_1,\omega_1)$$

L'expérience montre que les particules obéissent à une seule des lois. Si leurs fonctions d'onde sont symétriques vis-à-vis de la permutation des coordonnées d'espace et de spin, les particules sont des bosons. Elles obéissent à la statistique quantique de BOSE-EINSTEIN. Dans le cas contraire, les particules sont des fermions. Elles obéissent à la statistique de FERMI-DIRAC. C'est le cas de la majorité des particules élémentaires comme l'électron, le proton ou le neutron. Dans le cas présent, la loi d'antisymétrie des fonctions d'onde est valable en toute généralité:

$$\Psi(\mathbf{r}_1,\omega_1,\mathbf{r}_2,\omega_2) = -\Psi(\mathbf{r}_2,\omega_2,\mathbf{r}_1,\omega_1)$$

La loi est souvent énoncée sous le nom du principe de Pauli non restreint: la fonction d'onde d'un système d'électrons est antisymétrique vis-à-vis de la permutation des coordonnées d'espace et de spin de deux électrons.

La suite de l'exposé en verra une formulation restreinte à la théorie des orbitales. En effet, au niveau de la théorie des orbitales, le produit de spin orbitales que nous avons écrit n'a aucune propriété de symétrie spécifique. Il n'est, en général ni symétrique, ni antisymétrique :

$$\Psi(\mathbf{r}_1,\omega_1,\mathbf{r}_2,\omega_2) = \varphi_i(\mathbf{r}_1)\sigma_i(\omega_1)\varphi_j(\mathbf{r}_2)\sigma_j(\omega_2)$$
$$\Psi(\mathbf{r}_2,\omega_2,\mathbf{r}_1,\omega_1) = \varphi_i(\mathbf{r}_2)\sigma_i(\omega_2)\varphi_j(\mathbf{r}_1)\sigma_j(\omega_1)$$

Il importe donc de le symétriser. L'objet mathématique qui correspond au produit et qui a la propriété d'être antisymétrique vis-à-vis de la permutation de deux colonnes ou de deux lignes est le déterminant. Dès 1928, J.C. SLATER a proposé de généraliser la forme produit de spin-orbitales qui apparaît dans la théorie des orbitales en produits antisymétrisés, maintenant connus sous le nom de déterminants de Slater :

$$\Psi(\mathbf{r}_1,\omega_1,\mathbf{r}_2,\omega_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\varphi_i(\mathbf{r}_1)\sigma_i(\omega_1) & \varphi_i(\mathbf{r}_2)\sigma_i(\omega_2)\\ \varphi_j(\mathbf{r}_1)\sigma_j(\omega_1) & \varphi_j(\mathbf{r}_2)\sigma_j(\omega_2)\end{vmatrix}$$
$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_i(\mathbf{r}_1)\sigma_i(\omega_1)\varphi_j(\mathbf{r}_2)\sigma_j(\omega_2) - \varphi_j(\mathbf{r}_1)\sigma_j(\omega_1)\varphi_i(\mathbf{r}_2)\sigma_i(\omega_2)\right]$$

Le déterminant se construit en associant à la première ligne la spin orbitale $(\varphi_i\ \sigma_i)$ et à la seconde ligne la spin orbitale $(\varphi_j\sigma_j)$ tandis que les coordonnées de l'électron 1 apparaissent dans la première colonne $(\mathbf{r}_1,\omega_1)$ et celles de l'électron 2 dans la seconde $(\mathbf{r}_2,\omega_2)$. On remarque que le premier terme est le produit simple; il est complété par la permutation qui assure l'antisymétrie correcte de la fonction d'onde :

$$\Psi(\mathbf{r}_2,\omega_2,\mathbf{r}_1,\omega_1) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\varphi_i(\mathbf{r}_2)\sigma_i(\omega_2) & \varphi_i(\mathbf{r}_1)\sigma_i(\omega_1)\\ \varphi_j(\mathbf{r}_2)\sigma_j(\omega_2) & \varphi_j(\mathbf{r}_1)\sigma_j(\omega_1)\end{vmatrix}$$
$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_i(\mathbf{r}_2)\sigma_i(\omega_2)\varphi_j(\mathbf{r}_1)\sigma_j(\omega_1) - \varphi_j(\mathbf{r}_2)\sigma_j(\omega_2)\varphi_i(\mathbf{r}_1)\sigma_i(\omega_1)\right]$$
$$= -\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\varphi_i(\mathbf{r}_1)\sigma_i(\omega_1) & \varphi_i(\mathbf{r}_2)\sigma_i(\omega_2)\\ \varphi_j(\mathbf{r}_1)\sigma_j(\omega_1) & \varphi_j(\mathbf{r}_2)\sigma_j(\omega_2)\end{vmatrix}$$
$$= -\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_i(\mathbf{r}_1)\sigma_i(\omega_1)\varphi_j(\mathbf{r}_2)\sigma_j(\omega_2) - \varphi_j(\mathbf{r}_1)\sigma_j(\omega_1)\varphi_i(\mathbf{r}_2)\sigma_i(\omega_2)\right]$$
$$= -\Psi(\mathbf{r}_1,\omega_1,\mathbf{r}_2,\omega_2)$$

Nous pouvons maintenant formuler le principe de Pauli sous sa forme restreinte la plus connue.

Une des propriétés d'un déterminant est de s'annuler si deux colonnes sont identiques. Dès lors, si les deux spin orbitales sont identiques ($\varphi_i\ \sigma_i = \varphi_j\ \sigma_j$), le déterminant sera automatiquement nul :

$$\begin{aligned}\Psi(\mathbf{r}_1,\omega_1,\mathbf{r}_1,\omega_1) &= \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\varphi_i(\mathbf{r}_1)\sigma_i(\omega_1) & \varphi_i(\mathbf{r}_1)\sigma_i(\omega_1)\\ \varphi_i(\mathbf{r}_1)\sigma_i(\omega_1) & \varphi_i(\mathbf{r}_1)\sigma_i(\omega_1)\end{vmatrix}\\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_i(\mathbf{r}_1)\sigma_i(\omega_1)\varphi_i(\mathbf{r}_1)\sigma_i(\omega_1)-\varphi_i(\mathbf{r}_1)\sigma_i(\omega_1)\varphi_i(\mathbf{r}_1)\sigma_i(\omega_1)\right]\\ &= 0\end{aligned}$$

Le carré de la fonction d'onde, qui est égal à 0, décrit la probabilité de voir se réaliser la situation physique correspondante. Deux électrons ne peuvent donc occuper la même spin-orbitale. En d'autres termes, une orbitale (φ_i) peut être occupée au maximum par deux électrons de manière à obtenir deux spin orbitales différentes ($\varphi_i\ \alpha$ et $\varphi_i\ \beta$). On observe la seule situation possible de deux électrons appariés sur la même orbitale; c'est un état singulet. La partie spatiale de la fonction d'onde est symétrique. On y retrouve la situation de simple produit, utilisé un peu arbitrairement, au cours des exposés précédents. La fonction de spin assure l'antisymétrie globale de la fonction d'onde :

$$\begin{aligned}\Psi(\mathbf{r}_1,\omega_1,\mathbf{r}_2,\omega_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\varphi_i(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) & \varphi_i(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\\ \varphi_i(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1) & \varphi_i(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2)\end{vmatrix}\\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_i(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\varphi_i(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2)-\varphi_i(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1)\varphi_i(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\right]\\ &= \varphi_i(\mathbf{r}_1)\varphi_i(\mathbf{r}_2)\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2)-\beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)\right]\end{aligned}$$

7.4. LA DETERMINATION DES ETATS DE SPIN POUR UN SYSTEME A DEUX ELECTRONS : LES ETATS TRIPLETS ET SINGULETS

Les concepts développés précédemment nous permettent maintenant de déterminer facilement les états de spin pour un système de deux électrons. Le premier cas est celui où les deux électrons occupent la même orbitale.

$\varphi_i = \varphi_j$

Si $\sigma_i = \sigma_j$, soit la situation $\alpha\alpha$ ou $\beta\beta$, le déterminant de Slater possède deux lignes identiques. Sa valeur est nulle. Cette situation est interdite, comme prévu, par le principe de Pauli. La seule possibilité dans ce cas est donc que les deux spins soient antiparallèles

$\sigma_i = \alpha$ $\qquad\qquad$ $\sigma_j = \beta$

$$\Psi(\mathbf{r}_1,\omega_1,\mathbf{r}_2,\omega_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} \varphi_i(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) & \varphi_i(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2) \\ \varphi_i(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1) & \varphi_i(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) \end{vmatrix}$$

$$= \varphi_i(\mathbf{r}_1)\varphi_i(\mathbf{r}_2)\frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) - \beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)\}$$

La partie spatiale est symétrique :

$\varphi_i(\mathbf{r}_1)\ \varphi_i(\mathbf{r}_2)$

la partie de spin est antisymétrique :

$$\Sigma(\omega_1,\omega_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) - \beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)]$$

Dans le paragraphe suivant, nous préciserons le principe de calcul du spin total et de la projection de spin dans les systèmes polyélectroniques. On trouve ici la composante d'un singulet. En unités atomiques, les actions des opérateurs de spin nous donnent :

$$S^2\Sigma(\omega_1,\omega_2) = 0(0+1)\Sigma(\omega_1,\omega_2)$$
$$S_z\Sigma(\omega_1,\omega_2) = 0\Sigma(\omega_1,\omega_2)$$

Lorsque les deux électrons occupent deux orbitales différentes, le traitement est plus compliqué : on a $2^N = 2^2 = 4$ combinaisons de spin possibles :

$\varphi_i \neq \varphi_j$

1) $\sigma_i = \alpha$, $\sigma_j = \alpha$
2) $\sigma_i = \alpha$, $\sigma_j = \beta$
3) $\sigma_i = \beta$, $\sigma_j = \alpha$
4) $\sigma_i = \beta$, $\sigma_j = \beta$

auxquelles correspondent les quatre déterminants de Slater :

$$\Psi_{\mathrm{I}}(\mathbf{r}_1,\omega_1,\mathbf{r}_2,\omega_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\varphi_i(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) & \varphi_i(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\\ \varphi_j(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) & \varphi_j(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\end{vmatrix}$$
$$=\frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\varphi_i(\mathbf{r}_1)\varphi_j(\mathbf{r}_2)-\varphi_j(\mathbf{r}_1)\varphi_i(\mathbf{r}_2)\right\}\alpha(\omega_1)\alpha(\omega_2)$$

$$\Psi_{\mathrm{II'}}(\mathbf{r}_1,\omega_1,\mathbf{r}_2,\omega_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\varphi_i(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) & \varphi_i(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\\ \varphi_j(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1) & \varphi_j(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2)\end{vmatrix}$$
$$=\frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\varphi_i(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\varphi_j(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2)-\varphi_j(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1)\varphi_i(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\right\}$$

$$\Psi_{\mathrm{III'}}(\mathbf{r}_1,\omega_1,\mathbf{r}_2,\omega_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\varphi_i(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1) & \varphi_i(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2)\\ \varphi_j(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) & \varphi_j(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\end{vmatrix}$$
$$=\frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\varphi_i(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1)\varphi_j(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)-\varphi_j(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\varphi_i(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2)\right\}$$

$$\Psi_{\mathrm{IV}}(\mathbf{r}_1,\omega_1,\mathbf{r}_2,\omega_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\varphi_i(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1) & \varphi_i(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2)\\ \varphi_j(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1) & \varphi_j(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2)\end{vmatrix}$$
$$=\frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\varphi_i(\mathbf{r}_1)\varphi_j(\mathbf{r}_2)-\varphi_j(\mathbf{r}_1)\varphi_i(\mathbf{r}_2)\right\}\beta(\omega_1)\beta(\omega_2)$$

Rappelons que, puisque l'hamiltonien ne contient pas de coordonnées de spin, les types de fonctions d'onde corrects doivent être factorisés en parties spatiale et de spin. C'est bien le cas des fonctions ψ_{I} et ψ_{IV}. Ce n'est pas le cas des fonctions $\psi_{\mathrm{II'}}$ et $\psi_{\mathrm{III'}}$. Pour ces deux dernières fonctions, comme elles ont les mêmes valeurs propres énergétiques, puisque l'hamiltonien n'ayant pas de dépendance vis-à-vis du spin, on peut les remplacer rigoureusement par leurs combinaisons linéaires symétriques et antisymétriques :

$$\Psi_{\mathrm{II}}(\mathbf{r}_1,\omega_1,\mathbf{r}_2,\omega_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\Psi_{\mathrm{II'}}(\mathbf{r}_1,\omega_1,\mathbf{r}_2,\omega_2)+\Psi_{\mathrm{III'}}(\mathbf{r}_1,\omega_1,\mathbf{r}_2,\omega_2)\right\}$$
$$=\frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\varphi_i(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) & \varphi_i(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\\ \varphi_j(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1) & \varphi_j(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2)\end{vmatrix}+\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\varphi_i(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1) & \varphi_i(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2)\\ \varphi_j(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) & \varphi_j(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\end{vmatrix}\right\}$$
$$=\frac{1}{2}\left\{\begin{array}{l}\left[\varphi_i(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\varphi_j(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2)-\varphi_j(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1)\varphi_i(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\right]\\ +\left[\varphi_i(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1)\varphi_j(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)-\varphi_j(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\varphi_i(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2)\right]\end{array}\right\}$$
$$=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_i(\mathbf{r}_1)\varphi_j(\mathbf{r}_2)-\varphi_j(\mathbf{r}_1)\varphi_i(\mathbf{r}_2)\right]\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2)+\beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)\right]$$

$$\Psi_{III}(\mathbf{r}_1,\omega_1,\mathbf{r}_2,\omega_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\Psi_{II'}(\mathbf{r}_1,\omega_1,\mathbf{r}_2,\omega_2)-\Psi_{III'}(\mathbf{r}_1,\omega_1,\mathbf{r}_2,\omega_2)\right\}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\varphi_i(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) & \varphi_i(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\\ \varphi_j(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1) & \varphi_j(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2)\end{vmatrix} - \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\varphi_i(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1) & \varphi_i(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2)\\ \varphi_j(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) & \varphi_j(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\end{vmatrix}\right\}$$

$$= \frac{1}{2}\left\{\begin{array}{l}\left[\varphi_i(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\varphi_j(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2)-\varphi_j(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1)\varphi_i(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\right]\\ -\left[\varphi_i(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1)\varphi_j(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)-\varphi_j(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\varphi_i(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2)\right]\end{array}\right\}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_i(\mathbf{r}_1)\varphi_j(\mathbf{r}_2)+\varphi_j(\mathbf{r}_1)\varphi_i(\mathbf{r}_2)\right]\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2)-\beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)\right]$$

On observe que les fonctions sont maintenant correctement factorisées. Les quatre fonctions se séparent en deux classes; l'une où la fonction spatiale est symétrique et la fonction de spin est antisymétrique. C'est le singulet excité. Il a les mêmes propriétés de spin total et de projection de spin que celles rencontrées dans le singulet fondamental.

Pour la simplicité de la notation, nous utiliserons parfois l'écriture condensée :

$\alpha(\omega_1) \rightarrow \alpha_1$, $\alpha(\omega_2) \rightarrow \alpha_2$, $\beta(\omega_1) \rightarrow \beta_1$, $\beta(\omega_2) \rightarrow \beta_2$

$$\Psi^S(\mathbf{r}_1,\omega_1,\mathbf{r}_2,\omega_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_i(\mathbf{r}_1)\varphi_j(\mathbf{r}_2)+\varphi_j(\mathbf{r}_1)\varphi_i(\mathbf{r}_2)\right]\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2)-\beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)\right]$$

$$S^2\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha_1\beta_2-\beta_1\alpha_2\right] = 0(0+1)\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha_1\beta_2-\beta_1\alpha_2\right]$$

$$S_z\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha_1\beta_2-\beta_1\alpha_2\right] = 0\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha_1\beta_2-\beta_1\alpha_2\right]$$

On a parallèlement les trois composantes du triplet excité. Elles correspondent à une fonction spatiale antisymétrique et des fonctions de spin symétriques, de longueur de moment de spin total 1(1+1) = 2 et de projections (-1, 0, +1).

$$\Psi_{II}(\mathbf{r}_1,\omega_1,\mathbf{r}_2,\omega_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_i(\mathbf{r}_1)\varphi_j(\mathbf{r}_2)-\varphi_j(\mathbf{r}_1)\varphi_i(\mathbf{r}_2)\right]\left\{\begin{array}{c}\alpha(\omega_1)\alpha(\omega_2)\\ \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2)+\beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)\right]\\ \beta(\omega_1)\beta(\omega_2)\end{array}\right\}$$

$$S^2\alpha_1\alpha_2 = 1(1+1)\alpha_1\alpha_2$$

$$S^2\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha_1\beta_2+\beta_1\alpha_2\right] = 1(1+1)\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha_1\beta_2+\beta_1\alpha_2\right]$$

$$S^2\beta_1\beta_2 = 1(1+1)\beta_1\beta_2$$

$$S_z\alpha_1\alpha_2 = 1\alpha_1\alpha_2$$

$$S_z\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha_1\beta_2+\beta_1\alpha_2\right]=0\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha_1\beta_2+\beta_1\alpha_2\right]$$

$$S_z\beta_1\beta_2 = -1\beta_1\beta_2$$

Les différences de forme des fonctions spatiales des états triplet et singulet ont des conséquences sur les densités électroniques dans les états correspondants. Ainsi, dans le cas d'une fonction spatiale antisymétrique, si les deux électrons sont au même point de l'espace, la fonction d'onde s'annule. Ce n'est pas le cas pour la fonction symétrique (singulet):

$$\Psi^{\mathrm{T}}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_i(\mathbf{r}_1)\varphi_j(\mathbf{r}_2)-\varphi_j(\mathbf{r}_1)\varphi_i(\mathbf{r}_2)\right]$$

$$\Psi^{\mathrm{T}}(\mathbf{M},\mathbf{M})\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_i(\mathbf{M})\varphi_j(\mathbf{M})-\varphi_j(\mathbf{M})\varphi_i(\mathbf{M})\right]=0$$

$$\Psi^{\mathrm{S}}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_i(\mathbf{r}_1)\varphi_j(\mathbf{r}_2)+\varphi_j(\mathbf{r}_1)\varphi_i(\mathbf{r}_2)\right]$$

$$\Psi^{\mathrm{S}}(\mathbf{M},\mathbf{M})\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_i(\mathbf{M})\varphi_j(\mathbf{M})+\varphi_j(\mathbf{M})\varphi_i(\mathbf{M})\right]\neq 0$$

On voit ainsi que dans l'état triplet deux électrons de spin parallèles ne peuvent se localiser au même point de l'espace. Tout se passe comme si la présence du premier électron empêchait un second électron de même spin de l'approcher. On dira qu'un électron véhicule dans son voisinage un "trou de Pauli". C'est en quelque sorte la traduction dans l'espace géométrique du principe d'exclusion de Pauli valable dans l'espace énergétique. L'état triplet introduit une certaine corrélation entre électrons de spin parallèles. La situation n'est pas la même pour l'état singulet. La symétrie de la fonction spatiale n'empêche pas deux électrons d'être au voisinage l'un de l'autre. Ce sont des situations énergétiquement défavorables à forte répulsion électronique. L'état singulet sera ainsi déstabilisé par rapport à l'état triplet correspondant. L'état de plus grande multiplicité aura l'énergie la plus basse. C'est une première interprétation de la règle de Hund.

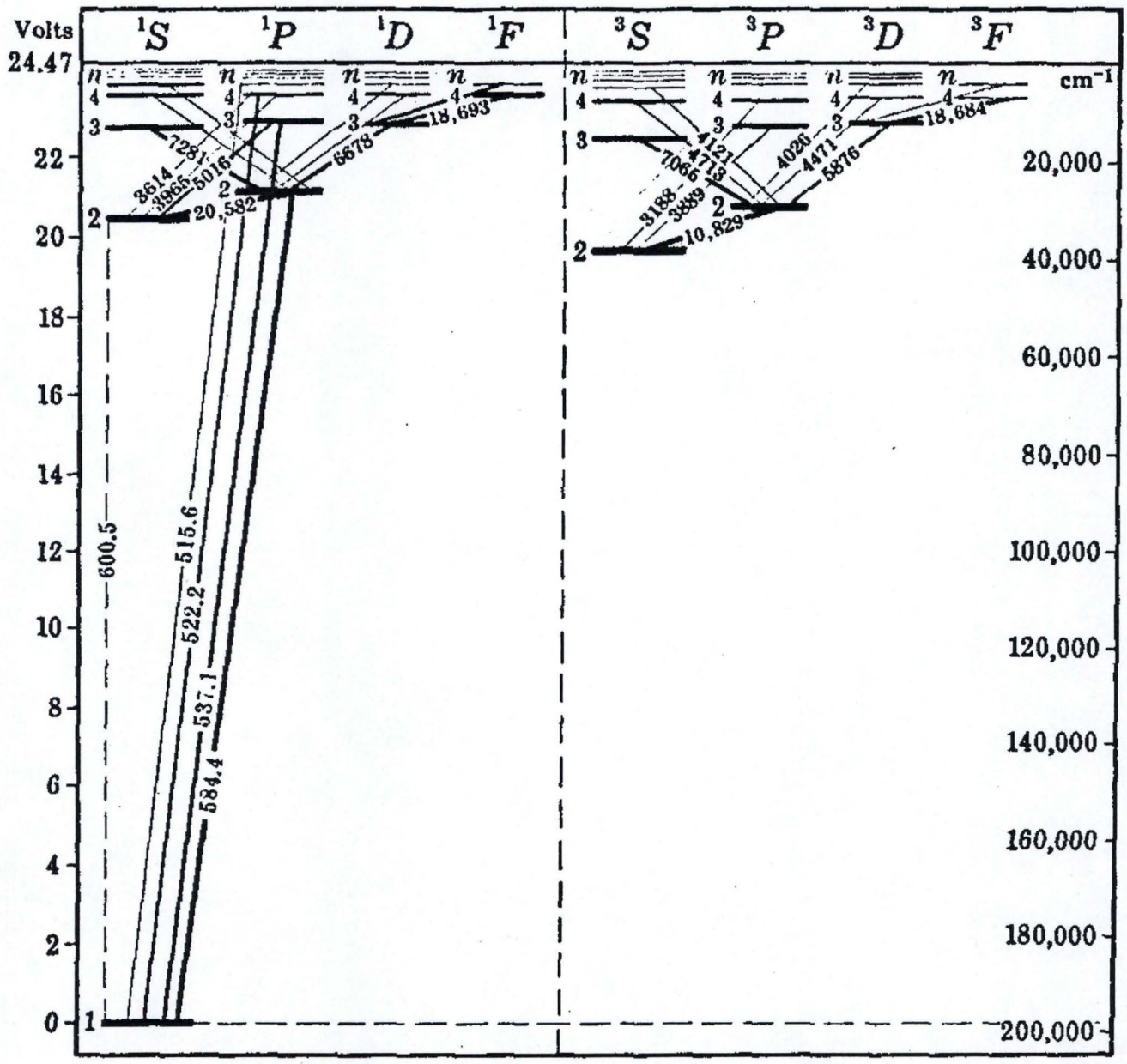


Fig. 27. Energy Level Diagram for Helium. The running numbers and true principal quantum numbers of the emission electron are here identical. The series in the visible and near ultraviolet regions correspond to the indicated transitions between terms with $n \geqq 2$.

7.5. LE CALCUL DES PROPRIETES DE SPIN DANS LES SYSTEMES POLYELECTRONIQUES

Le calcul quantitatif du spin total et des projections de spin repose sur les propriétés suivantes :

$$S_x = S_{x_1} + S_{x_2} \qquad S_y = S_{y_1} + S_{y_2} \qquad S_z = S_{z_1} + S_{z_2}$$

On en tire les conséquences :

$$\begin{aligned} S^2 &= S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 \\ &= \left(S_{x_1} + S_{x_2}\right)^2 + \left(S_{y_1} + S_{y_2}\right)^2 + \left(S_{z_1} + S_{z_2}\right)^2 \\ &= \left(S_{x_1}^2 + S_{y_1}^2 + S_{z_1}^2\right) + \left(S_{x_2}^2 + S_{y_2}^2 + S_{z_2}^2\right) + 2\left(S_{x_1} S_{x_2} + S_{y_1} S_{y_2} + S_{z_1} S_{z_2}\right) \end{aligned}$$

On montre, par exemple, en utilisant les matrices de Pauli que les deux premiers termes,

$$\left(S_{x_1}^2 + S_{y_1}^2 + S_{z_1}^2\right) \text{ et } \left(S_{x_2}^2 + S_{y_2}^2 + S_{z_2}^2\right)$$

sont égaux à l'opérateur (matrice) unité multipliée par 3/4. Il est de plus avantageux de remplacer les combinaisons $2\left(S_{x_1} S_{x_2} + S_{y_1} S_{y_2}\right)$ par des combinaisons équivalentes des opérateurs de descente et de montée, S^+ et S^- :

$$\left(S_{x_1} S_{x_2} + S_{y_1} S_{y_2}\right) = \frac{1}{2}\left(S_1^+ S_2^- + S_1^- S_2^+\right)$$

ce qui donne, pour un système de deux électrons, les formules de travail :

$$S^2 = S_1^2 + S_2^2 + 2\left[S_{z_1} S_{z_2} + \frac{1}{2}\left(S_1^+ S_2^- + S_1^- S_2^+\right)\right]$$

$$S_z = S_{z_1} + S_{z_2}$$

Soit l'exemple de la composante $\alpha_1\ \alpha_2$ du triplet :

$$S^2\alpha_1\alpha_2 = \left\{ S_1^2 + S_2^2 + 2\left[S_{z_1} S_{z_2} + \frac{1}{2}\left(S_1^+ S_2^- + S_1^- S_2^+ \right) \right] \right\} \alpha_1\alpha_2$$

$$= S_1^2\alpha_1\alpha_2 \qquad \rightarrow \left(S_1^2\alpha_1 \right)\alpha_2 \qquad \rightarrow \frac{3}{4}\alpha_1\alpha_2$$

$$+S_2^2\alpha_1\alpha_2 \qquad \rightarrow \alpha_1\left(S_1^2\alpha_2 \right) \qquad \rightarrow \frac{3}{4}\alpha_1\alpha_2$$

$$+2S_{z_1} S_{z_2}\alpha_1\alpha_2 \quad \rightarrow 2\left(S_{z_1}\alpha_1 \right)\left(S_{z_2}\alpha_2 \right) \quad \rightarrow 2\times\frac{1}{2}\times\frac{1}{2}\alpha_1\alpha_2$$

$$+S_1^+ S_2^-\alpha_1\alpha_2 \quad \rightarrow \left(S_1^+\alpha_1 \right)\left(S_2^-\alpha_2 \right) \quad \rightarrow 0$$

$$+S_1^- S_2^+\alpha_1\alpha_2 \quad \rightarrow \left(S_1^-\alpha_1 \right)\left(S_2^+\alpha_2 \right) \quad \rightarrow 0$$

$$= \left(\frac{3}{4} + \frac{3}{4} + 2\times\frac{1}{2}\times\frac{1}{2} \right)\alpha_1\alpha_2$$

$$= 1(1+1)\alpha_1\alpha_2$$

$$S_z\alpha_1\alpha_2 = \left(S_{z_1} + S_{z_2} \right)\alpha_1\alpha_2$$

$$= S_{z_1}\alpha_1\alpha_2 \qquad \rightarrow \left(S_{z_1}\alpha_1 \right)\alpha_2 \qquad \rightarrow \frac{1}{2}\alpha_1\alpha_2$$

$$+S_{z_2}\alpha_1\alpha_2 \qquad \rightarrow \alpha_1\left(S_{z_2}\alpha_2 \right) \qquad \rightarrow \frac{1}{2}\alpha_1\alpha_2$$

$$= \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right)\alpha_1\alpha_2$$

$$= 1\alpha_1\alpha_2$$

Les formules précédentes se généralisent directement pour un système de N électrons :

$$S^2 = \sum_{i=1}^{N} S_i^2 + 2\sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\left[S_{z_i} S_{z_j} + \frac{1}{2}\left(S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+ \right) \right]$$

$$S_z = \sum_{i=1}^{N} S_{z_i}$$

7.6. APPLICATION AUX SURFACES D'ENERGIE DE LA MOLECULE D'HYDROGENE ET AU SPECTRE ELECTRONIQUE DE LA MOLECULE D'ETHYLENE

La construction que nous avons réalisée précédemment nous a permis de construire les premières orbitales liantes et antiliantes de la molécule d'hydrogène :

$$\varphi_1(\mathbf{r}) = 1\sigma_g(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}\left[1s_a(\mathbf{r}) + 1s_b(\mathbf{r})\right]$$

$$\varphi_2(\mathbf{r}) = 1\sigma_u(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}\left[1s_a(\mathbf{r}) - 1s_b(\mathbf{r})\right]$$

A partir des constructions de spin, nous pouvons maintenant écrire les fonctions d'onde de l'état fondamental ainsi que celles du premier singulet et du premier triplet excité :

$$^1\Sigma_g^+ \rightarrow 1\sigma_g(\mathbf{r}_1)1\sigma_g(\mathbf{r}_2)\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2\right]$$

$$^3\Sigma_u^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[1\sigma_g(\mathbf{r}_1)1\sigma_u(\mathbf{r}_2) - 1\sigma_u(\mathbf{r}_1)1\sigma_g(\mathbf{r}_2)\right]\left\{\begin{array}{c}\alpha_1\alpha_2 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2\right] \\ \beta_1\beta_2\end{array}\right\}$$

$$^1\Sigma_u^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[1\sigma_g(\mathbf{r}_1)1\sigma_u(\mathbf{r}_2) + 1\sigma_u(\mathbf{r}_1)1\sigma_g(\mathbf{r}_2)\right]\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2\right]$$

SCHEMA, surface d'énergie potentielle de la molécule d'hydrogène

Les premiers états électroniques π de la molécule d'éthylène se déduisent aussi de la structure de la HOMO et de la LUMO. Ces orbitales π sont déterminées par la symétrie de la molécule d'éthylène. En base minimale, nous avons donc correctement à un facteur de normalisation près :

$$\varphi_1(\mathbf{r}) = \pi_u(r) = N_\pi \{\chi_1(\mathbf{r}) + \chi_2(\mathbf{r})\}$$
$$\varphi_2(\mathbf{r}) = \pi_g^*(r) = N_{\pi^*} \{\chi_1(\mathbf{r}) - \chi_2(\mathbf{r})\}$$

L'expérience montre, dans le spectre électronique un premier état excité triplet entre 3.1-5.6 eV, un premier état excité singulet à 7.3 eV et un second état singulet excité (double excitation ?) à 10.45 eV.

Ils correspondraient ainsi aux différentes fonctions d'onde :

Etat fondamental :

$$^1A_g \rightarrow 1\pi_u(\mathbf{r}_1)1\pi_u(\mathbf{r}_2)\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha_1\beta_2-\beta_1\alpha_2\right]$$

Etats excités :

$$^3B_{1u} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[1\pi_u(\mathbf{r}_1)1\pi_g^*(\mathbf{r}_2)-1\pi_g^*(\mathbf{r}_1)1\pi_u(\mathbf{r}_2)\right]\begin{Bmatrix}\alpha_1\alpha_2\\ \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha_1\beta_2+\beta_1\alpha_2\right]\\ \beta_1\beta_2\end{Bmatrix}$$

$$^1B_{1u} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[1\pi_u(\mathbf{r}_1)1\pi_g^*(\mathbf{r}_2)+1\pi_g^*(\mathbf{r}_1)1\pi_u(\mathbf{r}_2)\right]\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha_1\beta_2-\beta_1\alpha_2\right]$$

$$^1A_g \rightarrow 1\pi_g^*(\mathbf{r}_1)1\pi_g^*(\mathbf{r}_2)\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha_1\beta_2-\beta_1\alpha_2\right]$$

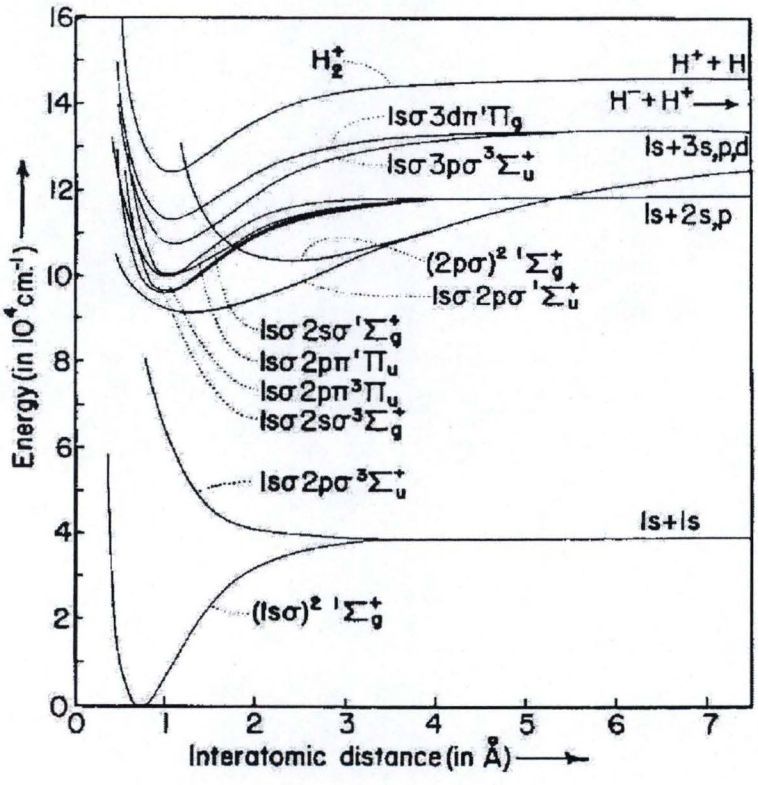


Figure 7.2 : Surfaces d'énergie potentielle des différents états électroniques de la molécule d'hydrogène.

$$^1A_g \rightarrow 1\pi_u(\mathbf{r}_1)1\pi_u(\mathbf{r}_2)\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2\right]$$

Etats excités :

$$^3B_{1u} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[1\pi_u(\mathbf{r}_1)1\pi_g^*(\mathbf{r}_2) - 1\pi_g^*(\mathbf{r}_1)1\pi_u(\mathbf{r}_2)\right]\left\{\begin{array}{c}\alpha_1\alpha_2 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2\right] \\ \beta_1\beta_2\end{array}\right\}$$

$$^1B_{1u} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[1\pi_u(\mathbf{r}_1)1\pi_g^*(\mathbf{r}_2) + 1\pi_g^*(\mathbf{r}_1)1\pi_u(\mathbf{r}_2)\right]\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2\right]$$

$$^1A_g \rightarrow 1\pi_g^*(\mathbf{r}_1)1\pi_g^*(\mathbf{r}_2)\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2\right]$$

$$^1A_g \rightarrow \pi(\mathbf{r}_1)\,\pi(\mathbf{r}_2) \quad \{\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2\}$$

8. La méthode du champ auto-cohérent ou méthode Hartree-Fock

Le théorème des variations établit que, si on calcule la valeur moyenne de l'opérateur hamiltonien du système pour une fonction quelconque normalisée, on obtient une limite supérieure à l'énergie exacte, la valeur exacte étant obtenue pour la fonction exacte :

$$E = \left\langle \Psi_{approchée} \middle| H_{exact} \middle| \Psi_{approchée} \right\rangle \geq E_{exact} \tag{1}$$

Si cette fonction d'onde approchée est représentée par un déterminant de Slater de N spin-orbitales $\phi(\mathbf{x})$ où $\mathbf{x}$ représente les coordonnées spatiales et de spin $(\mathbf{r},\omega)$:

$$\Psi_{approchée} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \phi_n(\mathbf{x}_1) \\ \phi_1(\mathbf{x}_2) & \phi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \phi_n(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{x}_n) & \phi_2(\mathbf{x}_n) & \cdots & \phi_n(\mathbf{x}_n) \end{vmatrix} \tag{2}$$

on peut rechercher le meilleur jeu de spin-orbitales qui minimise la valeur moyenne E l'opérateur hamiltonien.

8.1. VARIATION D'UNE FONCTIONNELLE

Supposons qu'on dispose d'une fonction d'essai Φ, la valeur moyenne $E(\Phi)$ de l'hamiltonien H est un nombre donné par :

$$E(\Phi) = \langle \Phi | H | \Phi \rangle \tag{3}$$

Cette valeur $E(\Phi)$ est une fonctionnelle de Φ depuis qu'elle dépend de la forme d'une fonction plutôt que d'une simple variable indépendante.

Si nous appliquons une petite variation arbitraire à Φ, en changeant un des paramètres dont dépend Φ :

$$\Phi \rightarrow \Phi + \delta\Phi \tag{4}$$

L'énergie $E(\Phi)$devient :

$$\begin{aligned} E(\Phi + \delta\Phi) &= \langle \Phi + \delta\Phi | H | \Phi + \delta\Phi \rangle \\ &= E(\Phi) + \{ \langle \delta\Phi | H | \Phi \rangle + \langle \Phi | H | \delta\Phi \rangle \} + \cdots \\ &= E(\Phi) + \delta E \end{aligned} \tag{5}$$

où δE, qui est appelé la première variation de E, inclut tous les termes qui sont linéaires (de premier ordre) dans la variation $\delta\Phi$.

Dans la méthode de variation, on recherche la fonction Φ pour laquelle $E(\Phi)$ est minimum, c.a.d. pour laquelle la première variation est nulle :

$$\delta E = 0$$

Cette condition impose que E est stationnaire quelle que soit la variation imposée à Φ.

Si la fonction Φest représentée par un développement en série de fonctions Ψ_i: (qui ne sont pas nécessairement orthogonales entre-elles)

$$\Phi = \sum_{i}^{N} c_i \Psi_i \tag{6}$$

Si on souhaite minimiser l'énergie E en fonction des coefficients c_i:

$$E = \langle \Phi | H | \Phi \rangle = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} c_i^* c_j \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} c_i^* c_j H_{ij} \tag{7}$$

en imposant que la fonction Φ reste normalisée :

$$\langle \Phi | \Phi \rangle - 1 = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} c_i^* c_j \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle - 1 = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} c_i^* c_j S_{ij} - 1 = 0 \tag{8}$$

on doit utiliser la méthode des multiplicateurs de Lagrange.
On peut définir la fonctionnelle suivante :

$$\begin{aligned} L &= \langle \Phi | H | \Phi \rangle - E\left(\langle \Phi | \Phi \rangle - 1 \right) \\ &= \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} c_i^* c_j H_{ij} - E\left(\sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} c_i^* c_j S_{ij} - 1 \right) \end{aligned} \tag{9}$$

où E est le multiplicateur de Lagrange. Si nous posons la première variation de L à zéro :

$$\delta L = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \delta c_i^* c_j H_{ij} - E \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \delta c_i^* c_j S_{ij} + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} c_i^* \delta c_j H_{ij} - E \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} c_i^* \delta c_j S_{ij} = 0 \tag{10}$$

Depuis que E est réelle, et en regroupant les termes et en réorganisant les sommes, on obtient :

$$\sum_i \delta c_i^* \left[\sum_j \left(H_{ij} - E S_{ij} \right) c_j \right] + \text{complex conjuguée} = 0 \tag{11}$$

Depuis que les variations δc_i sont arbitraires, les quantités entre crochet doivent être égales à zéro :

$$\left[\sum_j \left(H_{ij} - E S_{ij} \right) c_j \right] = 0 \tag{12}$$

ou sous forme matricielle : $\mathbf{HC} = E\mathbf{SC}$

8.2. MINIMISATION DE L'ENERGIE D'UN SEUL DETERMINANT

Si la fonction d'onde de l'état fondamental est représentée par un seul déterminant de Slater, l'énergie $E_0(\psi_0) = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle$ est une fonctionnelle des spin-orbitales $\phi_t(\mathbf{x})$.
Pour dériver les équations de Hartree-Fock, l'énergie $E_0[\{\phi_t(\mathbf{x})\}]$ doit être minimisée par rapport aux spin-orbitales, avec la contrainte qu'elles doivent rester orthonormées :

$$\int \phi_i^*(\mathbf{x}) \phi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \tag{13}$$

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij} = 0$$

δ_{ij} étant le symbole de Kronacker.

Utilisant la méthode des multiplicateurs de Lagrange, nous devons considérer la fonctionnelle $L[\{\phi_i(\mathbf{x})\}]$:

$$L[\{\phi_i\}] = E_0[\{\phi_i\}] - \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\varepsilon_{ji}\left(\langle\phi_i|\phi_j\rangle - \delta_{ij}\right) \tag{14}$$

où $E_0[\{\phi_i(\mathbf{x})\}]$ est la valeur moyenne associée au simple déterminant de Slater Ψ_0 [1]:

$$E_0[\{\phi_i\}] = \sum_{i=1}^{N}\langle\phi_i|h|\phi_i\rangle + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\left\{\langle\phi_i\phi_j|\frac{1}{|\mathbf{r}_{i2}|}|\phi_i\phi_j\rangle - \langle\phi_i\phi_j|\frac{1}{|\mathbf{r}_{i2}|}|\phi_j\phi_i\rangle\right\} \tag{15}$$

et ε_{ij} sont les multiplicateurs de Lagrange. Ces multiplicateurs doivent être des éléments d'une matrice hermitienne car la fonctionnelle $L[\{\phi_i(\mathbf{x})\}]$ est réelle ($E_0[\{\phi_i(\mathbf{x})\}]$ est réelle et $\langle\phi_i|\phi_j\rangle = \langle\phi_j|\phi_i\rangle^*$) :

$$\varepsilon_{ji} = \varepsilon_{ij}^* \tag{16}$$

Appliquons aux spin-orbitales $\{\phi_i(\mathbf{x})\}$ une variation infinitésimale arbitraire :

$$\phi_i \rightarrow \phi_i + \delta\phi_i$$

et posons la première variation de $L[\{\phi_i(\mathbf{x})\}]$ à zéro :

$$\delta L = \delta E_0 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\varepsilon_{ji}\delta\langle\phi_i|\phi_j\rangle = 0 \tag{17}$$

Notant que :

$$\delta\langle\phi_i|\phi_i\rangle = \langle\delta\phi_i|\phi_i\rangle + \langle\phi_i|\delta\phi_i\rangle \tag{18}$$

et

$$\begin{aligned}\delta E_0 = &\sum_{i=1}^{N}\left[\langle\delta\phi_i|h|\phi_i\rangle + \langle\phi_i|h|\delta\phi_i\rangle\right] \\ &+\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}\left\{\langle\delta\phi_i\phi_j|\frac{1}{|\mathbf{r}_{i2}|}|\phi_i\phi_j\rangle + \langle\phi_i\delta\phi_j|\frac{1}{|\mathbf{r}_{i2}|}|\phi_i\phi_j\rangle + \langle\phi_i\phi_j|\frac{1}{|\mathbf{r}_{i2}|}|\delta\phi_i\phi_j\rangle + \langle\phi_i\phi_j|\frac{1}{|\mathbf{r}_{i2}|}|\phi_i\delta\phi_j\rangle\right\} \\ &-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}\left\{\langle\delta\phi_i\phi_j|\frac{1}{|\mathbf{r}_{i2}|}|\phi_j\phi_i\rangle + \langle\phi_i\delta\phi_j|\frac{1}{|\mathbf{r}_{i2}|}|\phi_j\phi_i\rangle + \langle\phi_i\phi_j|\frac{1}{|\mathbf{r}_{i2}|}|\delta\phi_j\phi_i\rangle + \langle\phi_i\phi_j|\frac{1}{|\mathbf{r}_{i2}|}|\phi_j\delta\phi_i\rangle\right\}\end{aligned} \tag{19}$$

---

[1] Dans ce texte, on utilisera la notation des physiciens pour les intégrales biélectroniques:

$$\langle\phi_i\phi_j|\frac{1}{|\mathbf{r}_{12}|}|\phi_i\phi_j\rangle = \int\int \phi_i^*(\mathbf{x}_1)\phi_j^*(\mathbf{x}_2)\frac{1}{|\mathbf{r}_{12}|}\phi_i(\mathbf{x}_1)\phi_j(\mathbf{x}_2)d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2$$

Tenant compte que :

$$\sum_{ij}\varepsilon_{ji}\left[\left\langle\delta\phi_i\middle|\phi_j\right\rangle+\left\langle\phi_i\middle|\delta\phi_j\right\rangle\right]=\sum_{ij}\varepsilon_{ji}\left\langle\delta\phi_i\middle|\phi_j\right\rangle+\sum_{ij}\varepsilon_{ij}\left\langle\phi_j\middle|\delta\phi_i\right\rangle$$

$$=\sum_{ij}\varepsilon_{ji}\left\langle\delta\phi_i\middle|\phi_j\right\rangle+\sum_{ij}\varepsilon^{*}_{ji}\left\langle\delta\phi_i\middle|\phi_j\right\rangle^{*} \qquad (20)$$

$$=\sum_{ij}\varepsilon_{ji}\left\langle\delta\phi_i\middle|\phi_j\right\rangle+\text{complex conjugué}$$

et similairement :

$$\delta E_0=\sum_{i=1}^{N}\left\langle\delta\phi_i\middle|h\middle|\phi_i\right\rangle+\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}\left\{\left\langle\delta\phi_i\phi_j\middle|\frac{1}{|\mathbf{r}_{i2}|}\middle|\phi_i\phi_j\right\rangle-\left\langle\delta\phi_i\phi_j\middle|\frac{1}{|\mathbf{r}_{i2}|}\middle|\phi_j\phi_i\right\rangle\right\} \qquad (21)$$

+complexe conjuguée

la première variation δL peut se réécrire :

$$\delta L=\sum_{i=1}^{N}\left\langle\delta\phi_i\middle|h\middle|\phi_i\right\rangle+\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}\left\{\left\langle\delta\phi_i\phi_j\middle|\frac{1}{|\mathbf{r}_{i2}|}\middle|\phi_i\phi_j\right\rangle-\left\langle\delta\phi_i\phi_j\middle|\frac{1}{|\mathbf{r}_{i2}|}\middle|\phi_j\phi_i\right\rangle\right\} \qquad (22)$$

$$-\sum_{ij}\varepsilon_{ji}\left\langle\delta\phi_i\middle|\phi_j\right\rangle+\text{complex conjugué}=0$$

En définissant les opérateurs de Coulomb J_j et K_j :

$$J_j(\mathbf{x}_1)\phi_i(\mathbf{x}_1)=\left[\int\frac{\phi_j^{*}(\mathbf{x}_2)\phi_j(\mathbf{x}_2)}{|\mathbf{r}_{12}|}d\mathbf{x}_2\right]\phi_i(\mathbf{x}_1) \qquad (23)$$

et

$$K_j(\mathbf{x}_1)\phi_i(\mathbf{x}_1)=\left[\int\frac{\phi_j^{*}(\mathbf{x}_2)\phi_i(\mathbf{x}_2)}{|\mathbf{r}_{12}|}d\mathbf{x}_2\right]\phi_j(\mathbf{x}_1) \qquad (24)$$

et en les introduisant dans l'expression (21), on obtient:

$$\delta L=\sum_{i=1}^{N}\int\delta\phi_i(\mathbf{x}_1)\left[h(\mathbf{r}_1)\phi_i(\mathbf{x}_1)+\sum_{j=1}^{n}\left\{J_j(\mathbf{x}_1)-K_j(\mathbf{x}_1)\right\}\phi_i(\mathbf{x}_1)-\sum_{j=1}^{n}\varepsilon_{ji}\phi_j(\mathbf{x}_1)\right]d\mathbf{x}_1 \qquad (25)$$

+complex conjugué=0

où $h(\mathbf{r}_1)=-\frac{1}{2}\nabla^2-\sum_A\frac{q_A}{|\mathbf{r}_{1A}|}$, A et q_A représentant respectivement le noyau A et sa charge.

Depuis que les variations $\delta\phi$ sont arbitraires, le terme entre crochets doit être égale à zéro pour tous les i :

$$\left[h(\mathbf{r}_1)+\sum_{j=1}^{n}\left\{J_j(\mathbf{x}_1)-K_j(\mathbf{x}_1)\right\}\right]\phi_i(\mathbf{x}_1)=\sum_{j=1}^{n}\varepsilon_{ji}\phi_j(\mathbf{x}_1) \qquad (26)$$

Le terme entre crochets est appelé opérateur de Fock :

$$h^{HF}(\mathbf{x}_1)\phi_i(\mathbf{x}_1) = \sum_{j=1}^{n} \varepsilon_{ji}\phi_j(\mathbf{x}_1) \tag{27}$$

Pour obtenir la forme canonique de l'équation de Hartree-Fock, il suffit d'appliquer une transformation unitaire sur les spin-orbitales.

8.3. LES EQUATIONS DE HARTREE-FOCK CANONIQUES

Considérons un nouvel ensemble de spin-orbitales $\{\phi_i'\}$ obtenu à partir des spin-orbitales $\{\phi_i\}$ sous une transformation unitaire :

$$\phi_i' = \sum_{j}^{n} \phi_j U_{ji} \tag{28}$$

où les U_{ji} sont les éléments de la matrice unitaire **U** : $\mathbf{U}^{\dagger} = \mathbf{U}^{-1}$

L'utilisation d'une matrice de transformation unitaire conserve l'orthonormalité du nouveau jeu de fonctions.

Définissons une matrice **A** :

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \phi_N(\mathbf{x}_1) \\ \phi_1(\mathbf{x}_2) & \phi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \phi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{x}_N) & \phi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \phi_N(\mathbf{x}_N) \end{pmatrix} \tag{29}$$

telle que la fonction d'onde Ψ_0 est le déterminant normalisé de cette matrice :

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\mathbf{A})$$

Si nous multiplions la matrice **A** par la matrice **U**, nous obtenons une matrice **A'** qui présente la même structure que **A** :

$$\begin{aligned} \mathbf{A}' = \mathbf{AU} &= \begin{pmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \phi_N(\mathbf{x}_1) \\ \phi_1(\mathbf{x}_2) & \phi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \phi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{x}_N) & \phi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \phi_N(\mathbf{x}_N) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & \cdots & U_{1N} \\ U_{21} & U_{22} & \cdots & U_{2N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ U_{N1} & U_{N2} & \cdots & U_{NN} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \phi_1'(\mathbf{x}_1) & \phi_2'(\mathbf{x}_1) & \cdots & \phi_N'(\mathbf{x}_1) \\ \phi_1'(\mathbf{x}_2) & \phi_2'(\mathbf{x}_2) & \cdots & \phi_N'(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_1'(\mathbf{x}_N) & \phi_2'(\mathbf{x}_N) & \cdots & \phi_N'(\mathbf{x}_N) \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{30}$$

Depuis que le déterminant du produit de deux matrices est égale au produit des déterminants de chaque matrice :

$$\det(\mathbf{AB}) = \det(\mathbf{A})\det(\mathbf{B}),$$

la fonction d'onde Ψ_0' est égale à la fonction d'onde Ψ_0, multipliée par le déterminant de **U** :

$$\Psi_0' = \det(\mathbf{U})\Psi_0 \tag{31}$$

Comme $\mathbf{U}^\dagger\mathbf{U} = \mathbf{1}$, nous trouvons que :

$$\det\left(\mathbf{U}^\dagger\mathbf{U}\right) = \det\left(\mathbf{U}^\dagger\right)\det(\mathbf{U}) = \det(\mathbf{U})\det(\mathbf{U}) = \left|\det(\mathbf{U})\right|^2 = 1$$

et donc que

$$\det(\mathbf{U}) = e^{i\theta} \tag{32}$$

ce qui veut dire que la fonction d'onde Ψ_0' diffère au plus de Ψ_0 par un facteur de phase. Si $\mathbf{U}$ est une matrice réelle, le facteur de phase est égal à ±1.

Comme c'est le carré de la fonction d'onde qui a une signification physique, les deux fonctions d'onde représentent la même situation physique. Pour une fonction d'onde limitée à un simple déterminant, les valeurs moyennes d'un opérateur $\hat{A}$ associées aux fonctions d'onde Ψ, $a = \langle\Psi|\hat{A}|\Psi\rangle$, sont invariantes sous une transformation unitaire arbitraire des spin-orbitales.

Nous pouvons appliquer cette transformation unitaire pour transformer l'équation (27) en une équation aux valeurs propres :

$$h^{HF}(\mathbf{x}_1)\phi_i(\mathbf{x}_1) = \varepsilon_i\phi_i(\mathbf{x}_1) \tag{33}$$

Démonstration

L'opérateur de Fock ne dépend des spin-orbitales qu'à travers les opérateurs de coulomb et d'échange (voir les équations (23), (24) et (26)) :

L'opérateur de Coulomb $J'(\mathbf{x}_1)$ correspondant aux spin-orbitales transformées s'écrit en utilisant l'expression (28) :

$$J'(\mathbf{x}_1) = \sum_i^n J_i'(\mathbf{x}_1) = \sum_i^n \left[\int \frac{\phi_i'^*(\mathbf{x}_2)\phi_i'(\mathbf{x}_2)}{|\mathbf{r}_{12}|} d\mathbf{x}_2\right]$$
$$= \sum_j^n\sum_k^n \left[\int \frac{\phi_j^*(\mathbf{x}_2)\phi_k(\mathbf{x}_2)}{|\mathbf{r}_{12}|} d\mathbf{x}_2\right]\sum_i^n U_{ji}^* U_{ki}$$

Comme,

$$\sum_i^n U_{ji}^* U_{ki} = \left(\mathbf{U}\mathbf{U}^\dagger\right)_{jk} = \delta_{jk}$$

$$J'(\mathbf{x}_1) = \sum_i^n J_i'(\mathbf{x}_1) = \sum_j^n\sum_k^n \left[\int \frac{\phi_j^*(\mathbf{x}_2)\phi_k(\mathbf{x}_2)}{|\mathbf{r}_{12}|} d\mathbf{x}_2\right]\delta_{jk}$$
$$= \sum_j^n \int \frac{\phi_j^*(\mathbf{x}_2)\phi_j(\mathbf{x}_2)}{|\mathbf{r}_{12}|} d\mathbf{x}_2 = \sum_j^n J_j(\mathbf{x}_1) = J(\mathbf{x}_1) \tag{34}$$

Cette dernière relation montre que l'opérateur de Coulomb est invariant sous une transformation unitaire.

Nous pouvons montrer de la même façon que l'opérateur d'échange est également invariant sous la même transformation ce qui entraîne l'invariance pour l'opérateur de Fock :

$$h'^{HF}(\mathbf{x}) = h^{HF}(\mathbf{x}) \qquad \text{cqfd}$$

Etudions maintenant l'effet de la transformation unitaire sur les multiplicateurs de Lagrange ε_{ij}. Multiplions l'équation (27) par $\phi_j^*(\mathbf{x}_1)$ et intégrons sur $\mathbf{x}_1$:

$$\int \phi_j^*(\mathbf{x}_1) h^{HF}(\mathbf{x}_1) \phi_i(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 = \sum_{k=1}^{n} \varepsilon_{ki} \int \phi_j^*(\mathbf{x}_1) \phi_k(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 = \varepsilon_{ji} \tag{35}$$

et donc

$$\begin{aligned} \varepsilon'_{ij} &= \int \phi'^*_i(\mathbf{x}_1) h^{HF}(\mathbf{x}_1) \phi'_j(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 \\ &= \sum_k \sum_l U^*_{ki} U_{lj} \int \phi_k^*(\mathbf{x}_1) h^{HF}(\mathbf{x}_1) \phi_l(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 \\ &= \sum_k \sum_l U^*_{ki} \varepsilon_{kl} U_{lj} \end{aligned}$$

Cette dernière expression peut s'écrire sous forme matricielle :

$$\boldsymbol{\varepsilon}' = \mathbf{U}^\dagger \boldsymbol{\varepsilon} \mathbf{U} \tag{36}$$

La matrice $\boldsymbol{\varepsilon}$ étant hermitienne, voir relation (16), il est toujours possible de trouver une matrice unitaire $\mathbf{U}$ pour diagonaliser $\boldsymbol{\varepsilon}$. Il n'est pas nécessaire de chercher cette matrice. Ce qui est important, c'est de savoir qu'elle existe et qu'elle est unique. Il doit donc exister un jeu de spin-orbitales pour lequel la matrice des multiplicateurs de Lagrange est diagonale :

$$h^{HF}(\mathbf{x}_1) \phi'_i(\mathbf{x}_1) = \varepsilon'_i \phi'_i(\mathbf{x}_1) \tag{37}$$

Cet ensemble unique des spin-orbitales $\{\phi_i'\}$ qu'on obtient en résolvant l'équation (37) est appelé l'ensemble des spin-orbitales canoniques.

Généralement, ces spin-orbitales sont délocalisées et forment une base pour les représentations irréductibles du groupe ponctuel de la molécule, c.a.d. elles se transforment sous l'action des éléments de symétrie de la molécule en respectant certaines propriétés de symétrie caractéristiques du groupe.

8.4. QUELQUES REMARQUES SUR L'OPERATEUR DE FOCK

Nous avons vu que l'équation canonique de Hartree-Fock s'écrivait :

$$H^{HF}(\mathbf{x}_1) \phi_i(\mathbf{x}_1) = \left[h^n(\mathbf{r}_1) + \sum_{j=1}^{n} \{ J_j(\mathbf{x}_1) - K_j(\mathbf{x}_1) \} \right] \phi_i(\mathbf{x}_1) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{x}_1)$$

L'opérateur de Fock, $H^{HF}(\mathbf{x}_1)$, peut être considéré comme la somme de deux termes :

- d'un opérateur nucléaire, qui est similaire à celui utilisé pour trouver la solution du modèle indépendant. Il regroupe le terme cinétique et le potentiel d'attraction des noyaux sur les électrons :

$$h^n(\mathbf{r}_1) = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_A \frac{z_a}{|\mathbf{r}_{1A}|}$$

- d'un opérateur potentiel effectif monoélectronique $V^{HF}(\mathbf{x}_1)$ composé du terme de Coulomb représentant un opérateur potentiel moyenné, $J(\mathbf{x}_1)$, de répulsion coulombienne entre électrons et d'un opérateur d'échange, $K(\mathbf{x}_1)$, introduit par l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$J_j(\mathbf{x}_1)\phi_i(\mathbf{x}_1) = \left[\int \frac{\phi_j^*(\mathbf{x}_2)\phi_j(\mathbf{x}_2)}{|\mathbf{r}_{12}|} d\mathbf{x}_2\right]\phi_i(\mathbf{x}_1)$$

$$K_j(\mathbf{x}_1)\phi_i(\mathbf{x}_1) = \left[\int \frac{\phi_j^*(\mathbf{x}_2)\phi_i(\mathbf{x}_2)}{|\mathbf{r}_{12}|} d\mathbf{x}_2\right]\phi_j(\mathbf{x}_1)$$

Ce dernier terme introduit aussi la correction nécessaire pour éviter la self-interaction d'un électron avec lui-même:

$$[J_i(\mathbf{x}_1) - K_i(\mathbf{x}_1)]\phi_i(\mathbf{x}_1) = 0$$

La résolution des équations de Hartree-Fock devrait fournir les "meilleurs" spin-orbitales qui correspondent à un minimum de l'énergie totale. Le problème est que les deux opérateurs $J(\mathbf{x}_1)$ et $K(\mathbf{x}_1)$ dépendent des spin-orbitales $\{\phi_i(\mathbf{x})\}$ qui sont les inconnues.

Pour résoudre ces équations, nous serons obligés de faire appel à des procédures itératives. Partant d'une "idée" de $\{\phi_i^{(0)}(\mathbf{x})\}$, on détermine les potentiels de Coulomb et d'échange qui permettent d'obtenir un nouveau jeu de spin-orbitales $\{\phi_i^{(1)}(\mathbf{x})\}$. Le cycle est répété jusqu'au moment où les fonctions $\{\phi_i^{(N)}(\mathbf{x})\}$ et $\{\phi_i^{(N+1)}(\mathbf{x})\}$ sont équivalentes au degré de précision souhaitée.

De plus, en pratique, la résolution de ces équations différentielles non linéaires nécessite des méthodes numériques qui ne sont pas évidentes à appliquer aux molécules. C'est la raison pour laquelle on représente la partie spatiale des spin-orbitales par des combinaisons de fonctions connues, généralement des orbitales atomiques $\{\chi_p\}$:

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_p \chi_p(\mathbf{r}) c_{pi}$$

Dans cette approximation, appelée LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals), on transforme un problème faisant appel à des équations différentielles en un problème matriciel et les seules inconnues sont les coefficients LCAO, C_{pi}. Les coefficient sont obtenus par la résolution d'un problème aux valeurs propres :

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE}$$

où **F** est la matrice de Fock, **S** la matrice de recouvrement, **C** la matrice des coefficients LCAO et **E** la matrice diagonale des valeurs propres :

$$F_{pq} = \int \chi_p(\mathbf{r}) h^{HF}(\mathbf{r}) \chi_q(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$
$$S_{pq} = \int \chi_p(\mathbf{r}) \chi_q(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Annexe 1 : Oscillateur harmonique

Soit un oscillateur harmonique dont la force agissant sur une masse m est égale à $F=-kx$. Le potentiel correspondant à cette force est égal à $V(x)=\frac{kx^2}{2}=\frac{m\omega^2}{2}x^2$. et l'équation de Schrödinger devient ainsi:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x)+\left(\frac{m\omega^2}{2}\right)x^2\psi(x)=E\psi(x) \qquad (1)$$

ou

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x)-\left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^2x^2\psi(x)+\frac{2m}{\hbar^2}E\psi(x)=0 \qquad (2)$$

Pour résoudre cette équation, procédons à un changement de variable: $X=\left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{1/2}x$.

L'équation de Schrödinger devient :

$$\frac{m\omega}{\hbar}\frac{d^2}{dX^2}\phi(X)-\left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^2\left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)X^2\phi(X)+\frac{2m}{\hbar^2}E\phi(X)=0 \qquad (3)$$

où nous avons posé $\psi(x)=\psi\left(\left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{1/2}X\right)=\phi(X)$

En multipliant cette équation par le facteur $\frac{\hbar}{m\omega}$, nous obtenons:

$$\frac{d^2}{dX^2}\phi(X)-X^2\phi(X)+\frac{2}{\hbar\omega}E\phi(X)=0 \qquad (4)$$

Dans cette équation, la variable indépendante X peut prendre toutes les valeurs entre $-\infty$ et $+\infty$. Pour les grandes valeurs de X, le second terme de l'équation domine par rapport au troisième, et l'équation prend à peu près la forme $\frac{d^2}{dX^2}\phi(X)=X^2\phi(X)$. La fonction $\exp(-X^2/2)$ satisfait à peu près à cette équation, à grande distance:

$$\frac{d}{dX}e^{-\frac{X^2}{2}}=-Xe^{-\frac{X^2}{2}}$$

$$\frac{d^2}{dX^2}e^{-\frac{X^2}{2}}=X^2e^{-\frac{X^2}{2}}-e^{-\frac{X^2}{2}}$$

Le second terme dans l'expression précédente est négligeable par rapport au premier terme à grande distance.

Pour résoudre l'équation (4), cherchons une solution de type

$$\phi(X) = e^{-\frac{X^2}{2}} H(X)$$

Les dérivées successives de cette solution sont:

$$\frac{d}{dX}\phi(X) = \phi'(X) = -Xe^{-\frac{X^2}{2}} H(X) + e^{-\frac{X^2}{2}} H'(X)$$

$$\frac{d^2}{dX^2}\phi(X) = \phi''(X) = e^{-\frac{X^2}{2}} \left\{ H''(X) - 2XH'(X) + \left(X^2 - 1\right) H(X) \right\}$$

Introduisons ces expressions dans l'équation (4), nous obtenons:

$$\begin{aligned}
&\frac{d^2}{dX^2}\phi(X) - X^2\phi(X) + \frac{2}{\hbar\omega} E\phi(X) = \\
&= e^{-\frac{X^2}{2}} \left\{ H''(X) - 2XH'(X) + \left[\left(X^2 - 1\right) - X^2 + \frac{2}{\hbar\omega} E \right] H(X) \right\} \\
&= e^{-\frac{X^2}{2}} \left\{ H''(X) - 2XH'(X) + \left[\frac{2}{\hbar\omega} E - 1 \right] H(X) \right\} = 0
\end{aligned}$$

Pour que cette équation soit vérifiée pour n'importe quelle valeur de X, il faut que

$$\left\{ H''(X) - 2XH'(X) + \left[\frac{2}{\hbar\omega} E - 1 \right] H(x) \right\} = 0 \qquad (5)$$

Pour résoudre cette équation différentielle, cherchons une solution de type série de puissance de X :

$$H(X) = a_0 + a_1 X + a_2 X^2 + a_3 X^3 + a_4 X^4 + ... = \sum_{n=0}^{\infty} a_n X^n \qquad (6)$$

Les dérivées successives de H(X) s'écrivent:

$$H'(X) = a_1 + 2a_2 X + 3a_3 X^2 + 4a_4 X^3 + ... = \sum_{m=1}^{\infty} m a_m X^{m-1} = \sum_{n=0}^{\infty} (n+1) a_{n+1} X^n$$

$$H''(X) = 2a_2 + 6a_3 X + 12a_4 X^2 + ... = \sum_{m=2}^{\infty} m(m-1) a_m X^{m-2} = \sum_{n=0}^{\infty} (n+2)(n+1) a_{n+2} X^n$$

Introduisons ces relations dans l'équation (5):

$$\left\{H''(X)-2XH'(X)+\left[\frac{2}{\hbar\omega}E-1\right]H(x)\right\}=$$

$$=\left\{\sum_{n=0}^{\infty}(n+2)(n+1)a_{n+2}X^n\right\}-2X\left\{\sum_{n=0}^{\infty}(n+1)a_{n+1}X^n\right\}+\left[\frac{2}{\hbar\omega}E-1\right]\left\{\sum_{n=0}^{\infty}a_nX^n\right\}=0$$

$$=\left\{\sum_{n=0}^{\infty}X^n\left[(n+2)(n+1)a_{n+2}-2na_n+\left[\frac{2}{\hbar\omega}E-1\right]a_n\right]\right\}=0$$

Dans cette dernière équation, les coefficients des puissances de X doivent être égaux à zéro et nous obtenons ainsi les relations de récurrence entre les coefficients a_{n+2} et a_n (n≥2):

$$a_{n+2}=\frac{\left(2n+1-\frac{2E}{\hbar\omega}\right)}{(n+2)(n+1)}a_n \qquad (7)$$

a_0 et a_1 n'étant pas fixés.

Si nous posons a_1=0 et a_0 ≠0, $H(X)=a_0+a_2X^2+a_4X^4+....=\sum_{n=0}^{\infty}a_{2n}X^{2n}$

Si nous posons a_0=0 et a_1 ≠0, $H(X)=a_1X+a_3X^3++....=\sum_{n=0}^{\infty}a_{2n+1}X^{2n+1}$

La fonction d'onde $\phi(X)=e^{-\frac{X^2}{2}}H(X)$ doit s'annuler pour X=±∞. Il faut donc que H(X) tend moins vite vers ±∞ que la fonction exp(-X^2/2) vers 0.

Comparons la série H(X) :

$$H(X)=a_0+a_1X+a_2X^2+a_3X^3+a_4X^4+....=\sum_{n=0}^{\infty}a_nX^n$$

avec le développement en série de exp(X^2):

$$e^{X^2}=1+X^2+\frac{X^4}{2}+\frac{X^6}{3!}+...=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{X^{2n}}{n!}$$

Dans la série H(X), si n >>0, le rapport $\frac{a_{n+2}}{a_n}$ est égal :

$$\frac{a_{n+2}}{a_n}=\frac{\left(2n+1-\frac{2E}{\hbar\omega}\right)}{(n+1)(n+2)}\approx\frac{2}{n}$$

tandis que pour la série exp(X^2):

$$\frac{c_{m+1}}{c_m}=\frac{m!}{(m+1)!}\approx\frac{1}{m+1}=\frac{1}{\frac{n}{2}+1}\approx\frac{2}{n}\quad\text{si}\quad 2m=n,\ n\to\infty$$

Le rapport entre deux termes successifs des deux séries coïncident pour les grandes valeurs de n, H(X) croit donc à la même vitesse que $\exp(X^2)$, conduisant à une fonction $\phi(X)$ qui tend vers l'infini pour X->∞. La seule manière de respecter la condition initiale est d'imposer que la série représentant H(X) soit limitée à une valeur de n = N:

$$a_{N+2} = 0 = \frac{\left(2N+1-\frac{2E}{\hbar\omega}\right)}{(N+2)(N+1)} a_N$$

c.a.d. que

$$\left(2N+1-\frac{2E}{\hbar\omega}\right) = 0$$

Cette condition fixe la valeur de l'énergie E en fonction du nombre quantique N:

$$E_N = \left(N+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega \qquad (8)$$

la fonction d'onde correspondante étant $\phi_N(X) = e^{-\frac{X^2}{2}} H_N(X)$

La fonction d'onde doit être normée c.a.d.

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi_N^*(X)\phi_N(X)dx = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-X^2} H_N(X)H_N(X)dx = 1$$

Pour normer ces fonctions, il suffit de les multiplier par des coefficients appropriés.
Les fonctions $H_N(X)$ obtenues ainsi sont les polynômes d'Hermite:

$$H_0(X) = 1$$
$$H_1(X) = 2X$$
$$H_2(X) = 4X^2 - 2$$
$$H_3(X) = 8X^3 - 12X$$

Les fonctions d'onde obtenues sont aussi orthonormées c.a.d.

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi_N(X)\phi_M(X)dx = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-X^2} H_N(X)H_M(X)dx = \delta_{NM} \qquad (9)$$

En effet, l'équation (4) pour deux valeurs différentes de E s'écrivent:

$$\frac{d^2}{dX^2}\phi_1(X) - X^2\phi_1(X) + \frac{2}{\hbar\omega}E_1\phi_1(X) = 0$$

$$\frac{d^2}{dX^2}\phi_2(X) - X^2\phi_2(X) + \frac{2}{\hbar\omega}E_2\phi_2(X) = 0$$

Multiplions la première équation par ϕ_2, la seconde par ϕ_1 et soustrayons. On obtient:

$$\phi_2 \frac{d^2}{dX^2}\phi_1 - \phi_1 \frac{d^2}{dX^2}\phi_2 + \frac{2}{\hbar\omega}(E_1 - E_2)\phi_1\phi_2 = 0 \qquad (10)$$

Les deux premiers termes peuvent s'écrire:

$$\phi_2 \frac{d^2}{dX^2}\phi_1 - \phi_1 \frac{d^2}{dX^2}\phi_2 = \frac{d}{dX}\left[\phi_2 \frac{d}{dX}\phi_1 - \phi_1 \frac{d}{dX}\phi_2\right]$$

L'équation (10) devient :

$$\frac{d}{dX}\left[\phi_2 \frac{d}{dX}\phi_1 - \phi_1 \frac{d}{dX}\phi_2\right] = \frac{2}{\hbar\omega}(E_2 - E_1)\phi_2\phi_1$$

Intégrons les deux membres de cette équation de -∞ à +∞. L'intégrale du membre de gauche est égale à la différence des valeurs que prend l'expression à ±∞:

$$\left[\phi_2 \frac{d}{dX}\phi_1 - \phi_1 \frac{d}{dX}\phi_2\right]$$

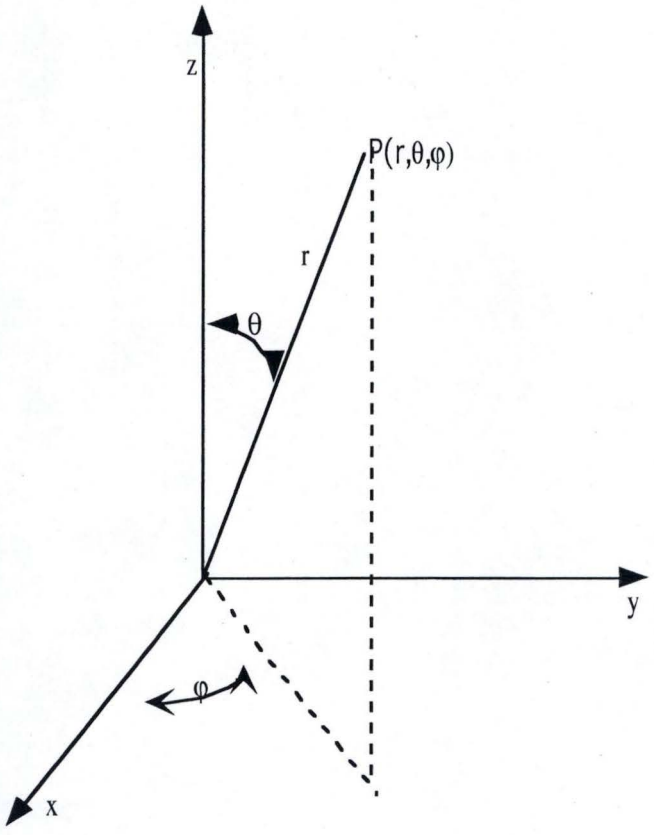
Comme on a imposé à la fonction ϕ_n de tendre vers zéro si X => ±∞, cette différence est nulle. Par hypothèse, on a considéré des valeurs différentes pour E_1 et E_2, ce qui entraine que l'intégrale $\int_{-\infty}^{\infty} \phi_1(X)\phi_2(X)dx$ doit être nulle . Par conséquent la relation (9) est vérifiée et ceci montre que les polynômes d'Hermite appartiennent à la classe des polynômes orthogonaux.

Annexe 2 : Mouvement d'une particule dans un champs à symétrie sphérique: l'atome d'hydrogène

Soit une particule de masse m soumise à une force centrale dont l'origine coïncide avec celle du système d'axes de référence. L'énergie potentielle est une fonction V(r) qui ne dépend que de la distance r à l'origine. L'équation de Schrödinger devient :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r})+V(r)\psi(\mathbf{r})=E\psi(\mathbf{r}) \qquad (1)$$

Pour résoudre cette équation, nous utiliserons les coordonnées sphériques (r,θ,φ)pour décrire la position de la particule.



Dans ce système de coordonnées, le Laplacien devient:

$$\Delta=\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right) \qquad (2)$$

Dans le cas d'un potentiel sphérique, la fonction d'onde $\psi(r,\theta,\varphi)$ peut s'écrire sous la forme d'un produit d'une fonction $R(r)$ dépendant de r par une fonction $Y(\theta,\varphi)$ dépendant de θ et φ.

Nous pouvons réécrire l'équation de Schrödinger après quelques manipulations algébriques:

$$\frac{r^2}{R(r)}\left\{\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{2m}{\hbar^2}[E-V(r)]\right\}R(r)=\frac{-1}{Y(\theta,\varphi)}\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)Y(\theta,\varphi)=\lambda \tag{3}$$

Le premier membre de cette égalité ne dépend que de la coordonnée r tandis que le deuxième membre dépend seulement de θ et φ. La valeur commune des deux membres est une constante λ. Cette équation se scinde en deux équations :

$$\left\{\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d}{dr}+\frac{2m}{\hbar^2}[E-V(r)]-\frac{\lambda}{r^2}\right\}R(r)=0 \tag{4}$$

$$\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)Y(\theta,\varphi)+\lambda Y(\theta,\varphi)=0 \tag{5}$$

Dans la seconde équation, nous pouvons séparer les deux variables θ et φ et chercher une solution de la forme:

$$Y(\theta,\varphi)=\Theta(\theta)\Phi(\varphi) \tag{6}$$

Cette équation devient :

$$\frac{\sin\theta}{\Theta(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\Theta(\theta)\right)+\lambda\sin^2\theta=-\frac{1}{\Phi(\varphi)}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\Phi(\varphi) \tag{7}$$

De nouveau, le membre de gauche de cette relation ne dépend que de la variable θ, tandis que le membre de droite ne dépend que de φ. La valeur commune des deux membres est une constante que nous nommons m^2:

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d}{d\theta}\Theta(\theta)\right)+\left(\lambda-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\right)\Theta(\theta)=0 \tag{8}$$

$$\frac{d^2}{d\varphi^2}\Phi(\varphi)+m^2\Phi(\varphi)=0 \tag{9}$$

Solutions de l'équation en Φ(φ)

L'équation (9) a pour solution générale:

$$\Phi(\varphi)=A\cos(m\varphi)+B\sin(m\varphi)=A'\exp(im\varphi)+B'\exp(-im\varphi) \tag{10}$$

La nature du problème impose que la fonction $\Phi(\varphi)$ soit périodique de période 2π, $\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi+2\kappa\pi)$ ($\kappa = \pm1,\pm2,\pm3,...$). Cette condition est remplie si m est un nombre entier (m=0, ±1,±2, ...). m ne peut pas être un nombre imaginaire car si c'était le cas, la fonction $\Phi(\varphi)$ ne serait pas périodique. A (ou A') et B (ou B') sont des constantes arbitraires. On peut choisir comme solutions:

$$\begin{cases} \Phi_{|m|,1}(\varphi) = \mathrm{N}\cos(|m|\varphi) \\ \Phi_{|m|,2}(\varphi) = \mathrm{N}\sin(|m|\varphi) \end{cases}$$

ou (11)

$$\begin{cases} \Phi_{m}(\varphi) = \mathrm{N}'\exp(im\varphi) \\ \Phi_{-m}(\varphi) = \mathrm{N}'\exp(-im\varphi) \end{cases}$$

où N (ou N') est fixée par la condition de normalisation de la fonction d'onde:

$$\int_0^{2\pi} \Phi^*(\varphi)\Phi(\varphi)d\varphi = 1$$

c.a.d.

$$\mathrm{N}' = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \text{ et } \mathrm{N} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \text{ (sauf si m=0, } \mathrm{N} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}})$$

La constante m est appelée le nombre quantique magnétique.

Solutions de l'équation en Θ(θ)

Pour obtenir la solution de l'équation (8), nous introduirons la variable $z = cos(\theta)$ et nous poserons $P(cos\theta)=P(z)=\Theta(\theta)$.

En tenant compte des relations :

$$\sin\theta = \sqrt{1-\cos^2\theta} = \sqrt{1-z^2}$$

et

$$\frac{d}{d\theta} = \frac{dz}{d\theta}\frac{d}{dz} = -\sin\theta\frac{d}{dz} = -\sqrt{1-z^2}\frac{d}{dz}$$

l'équation (8) devient:

$$\left(1-z^2\right)^2\frac{d^2P(z)}{dz^2} - 2z\left(1-z^2\right)\frac{dP(z)}{dz} + \left(\lambda\left(1-z^2\right) - m^2\right)P(z) = 0 \qquad (12)$$

Dans cette équation, si $z=\pm1$, les coefficients des dérivées s'annulent entraînant l'égalité:

$$m^2 P(\pm 1) = 0$$

c.a.d. que $P(\pm 1)$ est égale à zéro si m $\neq 0$.

Posons x = 1-z et $p(x)=P(z)$, l'équation (12) devient:

$$x^2(2-x)^2 \frac{d^2 p(x)}{dx^2} + 2(1-x)(2-x)x\frac{dp(x)}{dx} + \left(\lambda x(2-x) - m^2\right)p(x) = 0 \qquad (13)$$

Dans le voisinage de $x = 0$ correspondant à la valeur de $z = 1$, la fonction p(x) peut s'écrire comme le produit d'une puissance x^{α} multipliée par une série de puissance de x:

$$p(x) = x^{\alpha}\left(a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \ldots\right) = \sum_{i=0} a_i x^{i+\alpha} \text{ avec } a_0 \neq 0$$

En introduisant cette expression dans l'équation (13), il faut que le coefficients de chaque puissance de x soit nul séparément. La puissance la moins élevée de x dans cette équation est x^{α}, le coefficient étant:

$$\left[4\alpha(\alpha-1) + 4\alpha - m^2\right]a_0 = \left[4\alpha^2 - m^2\right]a_0 = 0$$

Comme $a_0 \neq 0$, il faut que $\left[4\alpha^2 - m^2\right] = 0$ ou $\alpha = \pm\frac{|m|}{2}$. La solution $\alpha = -\frac{|m|}{2}$ doit être rejetée car la fonction $p(x)$ présenterait une singularité pour x=0.

Le même raisonnement peut être tenu dans le voisinage de z =-1 (ou $x = 1+z$), montrant que l'exposant α doit être aussi égal : $\alpha = \frac{|m|}{2}$.

Nous pouvons maintenant approcher la fonction $P(z)$ pour toutes les valeurs de z dans l'intervalle [-1,1] comme le produit $\left(1-z^2\right)^{\frac{|m|}{2}}$ par une fonction f(z) qui reste régulière dans tout cet intervalle:

$$P(z) = \left(1-z^2\right)^{\frac{|m|}{2}} f(z)$$

En introduisant cette expression dans l'équation (12), nous trouvons:

$$\left(1-z^2\right)\frac{d^2 f(z)}{dz^2} - 2(|m|+1)z\frac{df(z)}{dz} + \left[\lambda - |m|(|m|+1)\right]f(z) = 0 \qquad (14)$$

De la même manière que nous avons traité le problème de l'oscillateur harmonique, nous exprimerons la fonction $f(z)$ comme un polynôme en z:

$$f(z) = \left(a_0 + a_1 z + a_2 z^2 + \ldots\right) = \sum_{i=0} a_i z^i$$

En introduisant ce développement en série dans l'équation (14) et en groupant les termes de même puissance, nous obtenons les relations de récurrence entre coefficients:

$$\begin{aligned} a_2 &= \frac{|m|(|m|+1) - \lambda}{2} a_0 \\ a_3 &= \frac{(|m|+1)(|m|+2) - \lambda}{6} a_1 \\ &\cdots \\ a_{n+2} &= \frac{(|m|+n)(|m|+n+1) - \lambda}{(n+1)(n+2)} a_n \end{aligned} \qquad (15)$$

Ces relations nous permettent de calculer les coefficients à partir de a_0 et a_1. Nous obtenons une première solution en choisissant a_0=1 et a_1=0 et une deuxième solution en posant a_0=0 et a_1=1. Dans la première solution, nous n'avons que des puissances paires en z tandis que la seconde solution ne fait apparaître que des puissances impaires en z.

La fonction $f(z)$ doit être régulière sur toute l'intervalle [-1,1]. Elle doit donc converger sur cette intervalle. Deux cas peuvent se présenter:

- soit la série est infinie,
- soit la série est limitée à une puissance non négative de s.

Si la série est infinie, il faudrait que le rapport entre deux coefficients successifs, a_n et a_{n+2}, tende vers zéro lorsque n tend vers l'infinie. En fait, le rapport entre a_n et a_{n+2} tend vers l'unité lorsque $n \to \infty$ et cette série se comporte pour les grands n comme la série:

$$\frac{1}{1-x^2} = 1 + x^2 + x^4 + x^6 + \cdots$$

qui diverge pour $x=\pm 1$.

La série doit donc être finie. Si le polynôme f(z) est de degré s, le coefficient a_{s+2} doit être égal à zéro,

$$a_{s+2} = \frac{(|m|+s)(|m|+s+1) - \lambda}{(s+1)(s+2)} a_s = 0$$

entraînant que:

$$(|m|+s)(|m|+s+1) = \lambda \qquad (16)$$

Si nous posons :

$$l = |m| + s$$

La relation (16) devient :

$$l(l+1) = \lambda$$

l, étant la somme de deux nombres positifs (éventuellement nuls), est un nombre positif ou nul. Ce nombre porte le nom de nombre quantique azimutal.

La fonction P(z) peut s'écrire:

$$P(z) = \left(1-z^2\right)^{\frac{|m|}{2}} f_s(z) = \left(1-z^2\right)^{\frac{|m|}{2}} f_{l-|m|}(z)$$

A une valeur de l peuvent correspondre plusieurs valeurs de |m| car le degré s du polynôme $f(z)$ peut prendre toutes les valeurs entières comprises entre 0 et l: $-l \le m \le +l$.

La solution (6) de la partie angulaire peut donc s'écrire :

$$Y_{l,m}(\theta,\varphi) = \mathrm{N}\Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\varphi) = \mathrm{N}e^{im\varphi}P_l^{|m|}(\cos\theta)$$

où la fonction $Y_{l,m}$ se nomme la fonction sphérique ou harmonique sphérique. Les fonctions $P_l^0(\cos\theta)$ sont connues comme les polynômes de Legendre tandis que $P_l^{|m|}(\cos\theta)$ sont les fonctions associées de Legendre.

Solutions de l'équation en R(r)

Lorsque le potentiel V(r) est un potentiel de type Coulombien:

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{|r|} \quad \text{(en unité SI)}$$

où Ze^2 représente la charge nucléaire, ε_0 la permittivité dans le vide.

L'équation (4) s'écrit en tenant compte que $\lambda = l(l+1)$

$$\left\{\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr} + \frac{2m}{\hbar^2}\left[E + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{|r|}\right] - \frac{l(l+1)}{r^2}\right\}R(r) = 0, \qquad 0 \le r \le \infty \qquad (17)$$

Pour simplifier les notations, nous utiliserons les unités atomiques, c.a.d.

$$r \to \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2}r = a_0 \times r = r \times 5.2918 \times 10^{-11}\ m$$

$$E \to \frac{\hbar^2}{ma_0^2}E = \frac{me^4}{\left(4\pi\varepsilon_0\right)^2\hbar^2}E = E \times 4.3598 \times 10^{-18}\,\text{Joules}$$

Dans ce système d'unité, l'équation (17) devient:

$$\left\{\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d}{dr}+2\left[E+\frac{Z}{|r|}\right]-\frac{l(l+1)}{r^2}\right\}R(r)=0, \qquad 0\le r\le\infty \tag{18}$$

Considérons que l'énergie E est négatif, $E<0$, correspondant aux états liés :

En définissant les variables ρ, λ, et T:

$$\rho = 2r\sqrt{-2E}$$
$$\lambda = \frac{Z}{\sqrt{-2E}}$$
$$R(r) = T(\rho)$$

l'équation (18) s'écrit:

$$\left\{\frac{d^2}{d\rho^2}+\frac{2}{\rho}\frac{d}{d\rho}-\left[\frac{1}{4}-\frac{\lambda}{\rho}+\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]\right\}T(\rho)=0, \qquad 0\le\rho\le\infty \tag{19}$$

Si on examine le comportement de cette équation pour de grandes valeurs de ρ:

$$\left\{\frac{d^2}{d\rho^2}-\frac{1}{4}\right\}T(\rho)=0$$

on trouve que celle-ci a comme solution générale:

$$T(\rho) = Ae^{-\frac{\rho}{2}} + Be^{\frac{\rho}{2}}$$

A et B étant des constantes arbitraires. La physique impose que cette fonction $T(\rho)$ doit rester finie quand ρ est grand et donc que la constante B doit être égale à zéro: B=0.

Ceci suggère que la solution de l'équation (19) doit prendre la forme suivante:

$$T(\rho) = e^{-\frac{\rho}{2}}F(\rho) \tag{20}$$

où $F(\rho)$ est une fonction qui doit augmenter moins rapidement que $e^{\frac{\rho}{2}}$ lorsque ρ tend vers l'infinie.

Substituant $T(\rho)$ dans l'équation (19), nous obtenons:

$$\left\{\rho^2\frac{d^2}{d\rho^2}+\rho(2-\rho)\frac{d}{d\rho}+\left[(\lambda-1)\rho-l(l+1)\right]\right\}F(\rho)=0, \qquad 0\le\rho\le\infty \tag{21}$$

Cette équation doit être valide pour la valeur de $\rho = 0$, ce qui donne :

$$l(l+1)F(0)=0$$

et si $l\neq 0$, $F(0)=0$.

Nous faisons de nouveau la substitution

$$F(\rho) = \rho^s L(\rho) \tag{22}$$

où

$$L(\rho) = \left(a_0 + a_1\rho + a_2\rho^2 + \cdots\right) = \sum_{i=0} a_i \rho^i, \qquad a_0 \neq 0 \tag{23}$$

En introduisant cette expression dans l'équation (21), nous obtenons

$$\left\{\rho^{s+2}\frac{d^2}{d\rho^2} + \rho^{s+1}(2s+2-\rho)\frac{d}{d\rho} + \rho^s\left[s(s+1) - s\rho + (\lambda-1)\rho - l(l+1)\right]\right\}L(\rho) = 0 \tag{24}$$

Si nous introduisons la série $L(\rho)$ (eq. 23) dans l'équation précédente, nous noterons que le coefficient de ρ^s doit être égale à zéro:

$$[s(s+1) - l(l+1)]a_0 = 0$$

Depuis que nous avons imposé que a_0 doit être différent de zéro, nous trouvons que l'exposant s est égale à:

$$s = +l \quad \text{ou} \qquad s = -(l+1)$$

La deuxième solution est à rejeter car elle conduirait à une solution $F(\rho)$ présentant une singularité pour ρ =0.

L'équation (24) devient en tenant compte de l'égalité $s = l$:

$$\left\{\rho\frac{d^2}{d\rho^2} + (2l+2-\rho)\frac{d}{d\rho} + \left[(\lambda-1) - l\right]\right\}L(\rho) = 0 \tag{25}$$

Substituons $L(\rho)$ par la série (23) dans cette dernière équation (25), après avoir regroupé tous les termes présentant les mêmes puissances de ρ, et en tenant compte que ces coefficients doivent s'annuler, nous obtenons les relations suivantes entre les coefficients a_i:

$$\begin{aligned}
&\left(\lambda - l - 1\right)a_0 + 2\left(l+1\right)a_1 = 0 \\
&\left(\lambda - l - 2\right)a_1 + 2\left(2\left(l+1\right)+1\right)a_2 = 0 \\
&\left(\lambda - l - 3\right)a_2 + 3\left(2\left(l+1\right)+2\right)a_3 = 0 \\
&\vdots \\
&\left(\lambda - l - \left(n+1\right)\right)a_n + \left(n+1\right)\left(2\left(l+1\right)+n\right)a_{n+1} = 0
\end{aligned} \tag{26}$$

De nouveau, nous avons deux possibilités:

- soit la série est infinie mais la somme doit tendre vers un résultat fini,
- soit la série est finie.

Si nous examinons le rapport entre deux coefficients successifs pour de grandes valeurs de n, nous obtenons

$$\frac{a_{n+1}}{a_n} \approx \frac{1}{2l+n+2}$$

Ce rapport apparaît également entre deux termes successifs du développement en série de e^{ρ} montrant ainsi que la série infinie (23) aurait le même comportement pour les grandes valeurs de n que la fonction e^{ρ}. Cette hypothèse est à rejeter car la fonction $T(\rho)$ ne serait pas finie pour ρ tendant vers l'infinie. La série (23) doit donc être limitée. Si on considère que la série est limitée au terme de degré N, $a_{N+1} = 0$, la relation suivante doit être vérifiée:

$$(\lambda - l - (N+1)) = 0$$

ou

$$\lambda = l + N + 1 = n$$

Cette dernière relation définit la nombre n qui s'appelle le nombre quantique principal. Depuis que les nombres l et N peuvent prendre toutes les valeurs entières positives 0, 1, 2, 3, ..., le nombre quantique principal n prendra les valeurs entières positives non nulles 1, 2, 3, ...

Depuis que λ est définie par l'expression:

$$\lambda = \frac{Z}{\sqrt{-2E}}$$

L'énergie E est égale (en unité atomique):

$$E = -\frac{Z^2}{2n^2} \qquad n = 1,2,3,\cdots$$

Dans le système SI:

$$E = -\frac{me^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 \hbar^2}\frac{Z^2}{2n^2} = -R\frac{Z^2}{n^2}$$

où la constante R est connue sous le nom de la constante de Rydberg et est égale à 2.179 10^{-18} Joules (ou 13.1 eV).

La fonction $L(\rho)$ appartient à la classe des fonctions $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ associées aux polynômes de Laguerre.

La solution finale pour les atomes d'hydrogène

La fonction d'onde de l'atome d'hydrogène s'écrit en tenant compte des facteurs de normalisation:

$$\psi(\mathrm{r},\theta,\varphi) = R_{n,l}(r)\Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\varphi)$$

où

$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$$

$$\Theta_{l,m}(\theta) = \left\{ \frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!} \right\}^{1/2} P_l^{|m|}(\cos\theta)$$

et

$$R_{n,l}(r) = -\left\{ \left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{1/2} \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^l \exp\left(-\frac{Zr}{na_0}\right) L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right)$$

où a_0 est le rayon de Bohr:

$$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2} = 5.2918 \times 10^{-11}\ m$$

Les fonctions $P_l^{|m|}(\cos\theta)$ et $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ sont respectivement les fonctions associées de Legendre et de Laguerre

TABLE DE MATIERES

1. INTRODUCTION 1

2. La Mécanique ondulatoire et ses applications simples 4

2.1. Introduction : une première approche de la physique quantique 4

2.2. Les postulats de la mécanique ondulatoire 7

2.3. Quelques solutions rigoureuses de l'équation de Schrödinger 11

2.4. Le Système d' "unités" atomiques 27

3. UNE SOLUTION APPROCHÉE DE L'ÉQUATION DE SCHRÖDINGER DE L'ION MOLÉCULAIRE H_2^+: L'APPROXIMATION LCAO 31

3.1. Introduction 31

3.2. L'approximation de Born et Oppenheimer : une présentation élementaire 31

3.3. L'approximation L.C.A.O 34

3.4. Les résultats énergétiques et les fonctions d'onde de l'ion moléculaire H_2^+ dans l'approximation L.C.A.O 34

3.5. Une approche numérique des résultats énergétiques de l'ion moléculaire H_2^+ dans l'approximation L.C.A.O 42

4. UNE PRÉSENTATION QUALITATIVE DE LA THÉORIE DES ORBITALES 43

4.1. Introduction 43

4.2. Une solution exacte d'un problème approché : le modèle indépendant (MI) 44

4.3. La structure atomique 48

4.4. La structure des molécules biatomiques simples 49

4.5. L'erreur de corrélation 54

5. Une Première Approche Quantitative de la Théorie des Orbitales 58

5.1. Une solution approchée d'un modèle exact: le théorème des variations 58

5.2. Amélioration des fonctions du modèle indépendant: l'effet d'écran 59

6. UNE APPLICATION SEMI-QUANTITATIVE DE LA THÉORIE DES ORBITALES : LA MÉTHODE DE HÜCKEL 63

6.1. Introduction 63

6.2. L'approximation π : un concept utile mais limité 63

6.3. Une présentation de la méthode de Hückel à partir de la méthode L.C.A.O : l'exemple de l'éthylène 67

6.4. Une présentation formelle de la méthode de Hückel : l'exemple de la molécule de butadiène 69

6.5. Intermède : le nombre d'or 73

6.6. La construction directe des déterminants de Hückel *76*
6.7. Les propriétés obtenues à partir des coefficients L.C.A.O. *76*
6.8. Les propriétés obtenues à partir des énergies orbitalaires *91*
6.9. Une première analyse critique de la méthode de Hückel *104*
6.10 Une approche matricielle de la méthode de Huckel *106*
ETHYLÈNE 106
6.11. Une table restreinte d'énergies et coefficients des orbitales moléculaires en méthode de Hückel *112*
6.12. Le verdict des méthodes dites "ab initio" *117*
6.13. Une interview de Erich Hückel *117*

7. LA NOTION DE SPIN ET SON RÔLE DANS LA THÉORIE DES ORBITALES 124

7.1. Quelques faits expérimentaux *124*
7.2. Les matrices de Pauli pour un spin électronique *128*
7.3. L'indiscernabilité des électrons et le principe de Pauli *130*
7.4. La détermination des états de spin pour un système à deux électrons : les états triplets et singulets *132*
7.5. Le calcul des propriétés de spin dans les systèmes polyélectroniques *138*
7.6. Application aux surfaces d'énergie de la molécule d'hydrogène et au spectre électronique de la molécule d'éthylène *139*

8. LA MÉTHODE DU CHAMP AUTO-COHÉRENT OU MÉTHODE HARTREE-FOCK 142

8.1. Variation d'une fonctionnelle *142*
8.2. Minimisation de l'énergie d'un seul déterminant *143*
8.3. Les équations de Hartree-Fock canoniques *146*
8.4. Quelques remarques sur l'opérateur de Fock *149*

ANNEXE 1 : OSCILLATEUR HARMONIQUE 150

ANNEXE 2 : MOUVEMENT D'UNE PARTICULE DANS UN CHAMPS À SYMÉTRIE SPHÉRIQUE: L'ATOME D'HYDROGÈNE 155

SOLUTIONS DE L'ÉQUATION EN $\Phi(\varphi)$ 156
SOLUTIONS DE L'ÉQUATION EN $\Theta(\theta)$ 157
SOLUTIONS DE L'ÉQUATION EN R(R) 160
LA SOLUTION FINALE POUR LES ATOMES D'HYDROGÈNE 164

TABLE DE MATIÈRES 2