

# Chapitre 5 : Structure électronique d'une molécule à un seul électron

Pascal Parneix<sup>1</sup>

Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay  
Université Paris-Sud 11, Orsay

February 5, 2019

---

<sup>1</sup>[pascal.parneix@u-psud.fr](mailto:pascal.parneix@u-psud.fr)

# Plan du cours :

- 1 L'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes
- 2 Structure électronique d'un atome à  $n_e$  électrons
- 3 Calcul des énergies propres pour un atome à  $n_e$  électrons
- 4 Spin-orbite pour un atome à  $n_e$  électrons
- 5 **Structure électronique d'une molécule à un seul électron**
- 6 Structure électronique d'une molécule à plusieurs électrons
- 7 Interaction d'un atome avec un champ extérieur
- 8 États stationnaires rovibrationnels d'une molécule
- 9 Interaction d'une molécule avec un champ électromagnétique

# Généralités

- **U**ne molécule est un assemblage d'atomes stabilisé principalement par les interactions électrostatiques.
- **C**ontrairement au cas des atomes, la présence de plusieurs noyaux apporte une petite difficulté supplémentaire ... chaque noyau est un centre de force pour les électrons, ces différents centres de force n'étant pas localisés spatialement en un même point.
- **L**a symétrie sphérique, point de départ de toutes les approches théoriques en physique atomique, est maintenant perdue.

Dans le cadre de ce cours de physique moléculaire, nous nous  
restreindrons au cas de molécules diatomiques

# Notations

- Précisons tout d'abord les notations que nous utiliserons par la suite. On note  $\vec{R}_A$  et  $\vec{R}_B$  les vecteurs positions des noyaux A et B, respectivement de masse  $M_A$  et  $M_B$  et de charge  $Z_A$  et  $Z_B$ . On note  $R = || \vec{R}_A - \vec{R}_B ||$  la distance entre les deux noyaux. On parlera de distance internucléaire ou interatomique.
- On note  $m$  la masse des électrons, repérés dans l'espace par le vecteur position  $\vec{r}_i$ .
- Les distances entre l'électron  $i$  et les noyaux A et B seront notées respectivement  $r_i^{(A)}$  et  $r_i^{(B)}$ . La distance entre les électrons  $i$  et  $j$  est notée  $r_{ij}$ . Le nombre d'électrons est noté  $n_e$ . Dans une molécule neutre, on aura bien évidemment  $n_e = Z_A + Z_B$ .

# Notations

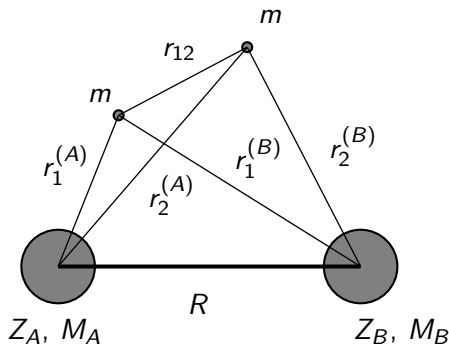


Figure: Molécule diatomique avec deux électrons.

# Hamiltonien du système

- L'hamiltonien **non relativiste** de la molécule, somme des opérateurs d'énergie cinétique et potentielle, peut se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned} H = & \underbrace{\left( -\frac{\hbar^2}{2M_A} \vec{\nabla}_A^2 - \frac{\hbar^2}{2M_B} \vec{\nabla}_B^2 + \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right)}_{H_N} \\ & + \underbrace{\sum_{i=1}^{n_e} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{Z_A}{r_i^{(A)}} + \frac{Z_B}{r_i^{(B)}} \right) \right)}_{H_0} \\ & + \underbrace{\sum_{i=1}^{n_e-1} \sum_{j=i+1}^{n_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}}_{H_e} \end{aligned} \quad (1)$$

# Hamiltonien du système

- Les états stationnaires, solutions de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, seront caractérisés par la fonction d'onde  $\Psi(\vec{R}_A, \vec{R}_B, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{n_e})$  qui **dépendra dans le cas général des coordonnées nucléaires et des coordonnées électroniques**.
- Comme la masse des protons est très grande devant celle de l'électron, nous allons procéder à une approximation fondamentale en physique moléculaire, appelée **approximation de Born-Oppenheimer** ou **approximation adiabatique**, qui consiste à traiter les électrons pour une configuration fixe des noyaux.

- Résolvons tout d'abord le problème électronique, c'est-à-dire déterminer la fonction d'onde électronique de la molécule, pour une **configuration figée des noyaux**. En notant  $T_N$  l'opérateur d'énergie cinétique des deux noyaux, l'hamiltonien  $H$  peut se scinder en deux termes :

$$H = H^{(0)} + \underbrace{\left( -\frac{\hbar^2}{2M_A} \vec{\nabla}_A^2 - \frac{\hbar^2}{2M_B} \vec{\nabla}_B^2 \right)}_{T_N} \quad (2)$$

avec,

$$\begin{aligned} H^{(0)} &= \sum_{i=1}^{n_e} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{Z_A}{r_i^{(A)}} + \frac{Z_B}{r_i^{(B)}} \right) \right] \\ &+ \sum_{i=1}^{n_e-1} \sum_{j=i+1}^{n_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \end{aligned} \quad (3)$$



- Comme les noyaux sont figés, nous allons tout d'abord résoudre l'équation de Schrödinger pour l'hamiltonien  $H^{(0)}$ .
- Notons que la fonction d'onde électronique, solution de l'équation de Schrödinger avec l'hamiltonien Born-Oppenheimer  $H^{(0)}$ , dépendra de la distance internucléaire via les distances  $r_i^{(A)}$  et  $r_i^{(B)}$ . On parlera de **dépendance paramétrique par rapport à la distance internucléaire  $R$** . La fonction d'onde électronique du système, solution de  $H^{(0)}$ , s'écrira  $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{n_e}; R)$ . Cette fonction d'onde satisfait donc à l'équation de Schrödinger :

$$H^{(0)}\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{n_e}; R) = E(R) \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{n_e}; R) \quad (4)$$

avec  $E(R)$  l'énergie propre associée à l'état stationnaire. Cette énergie dépendra de la distance internucléaire  $R$ .

- Étudions tout d'abord le cas d'une **molécule possédant un seul électron**, permettant ainsi de s'affranchir du terme de répulsion entre électrons.
- Nous construirons alors un formalisme pour traiter le cas de molécules diatomiques possédant plusieurs électrons.
- Un système moléculaire possédant un seul électron ne peut être bien évidemment qu'un système ionisé.
- Partons du système moléculaire le plus simple, à savoir l'ion  $H_2^+$ , composé de deux protons (masse notée  $M$ ) et d'un électron. Dans ce cas, les deux noyaux sont identiques, on parlera de **molécule diatomique homonucléaire**. Dans le cas contraire, on parlera de **molécule diatomique hétéronucléaire**.

- L'hamiltonien Born-Oppenheimer pour l'ion  $H_2^+$  s'écrit alors :

$$H^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_1^{(A)}} + \frac{1}{r_1^{(B)}} - \frac{1}{R} \right) \quad (5)$$

- Les fonctions d'onde propres, solutions de  $H_0$ , s'écrivent  $\Psi(\vec{r}_1; R)$ .

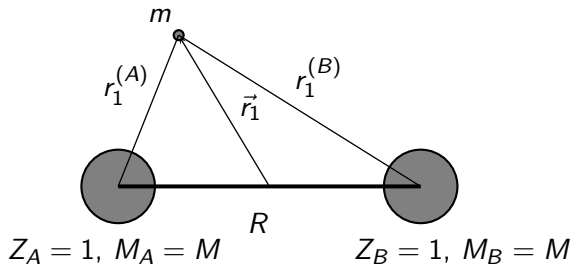


Figure: Représentation schématique de l'ion  $H_2^+$ .

# Règles de commutation et symétrie moléculaire

- **Regardons tout d'abord les règles de commutation de l'hamiltonien avec les opérateurs de moment cinétique.**
- **Comme l'hamiltonien non relativiste ne dépend pas du spin, l'hamiltonien commute avec  $\vec{s}$  et donc avec  $\vec{s}^2$  et  $s_z$ .**

$$[H^{(0)}, s_z] = [H^{(0)}, \vec{s}^2] = 0$$

- **Le système physique, du fait de la perte de la symétrie sphérique, ne commute plus avec l'opérateur vectoriel  $\vec{l}$ . Prenons l'axe ( $Oz$ ) coïncidant avec l'axe internucléaire engendré par les deux noyaux. Le système physique est invariant par rapport à une rotation autour de cet axe. L'hamiltonien commute alors avec  $l_z$  et donc avec  $l_z^2$ .**

$$[H^{(0)}, l_z] = [H^{(0)}, l_z^2] = 0$$

# Règles de commutation et symétrie moléculaire

- On note  $O$  le milieu du segment reliant les deux noyaux. Considérons l'opérateur d'inversion, noté  $\mathcal{I}$  qui transforme le vecteur position de l'électron  $\vec{r}$  en  $-\vec{r}$ .

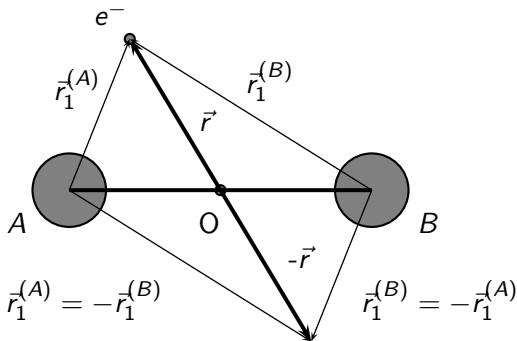


Figure: Action de l'opérateur d'inversion pour une molécule diatomique.

# Règles de commutation et symétrie moléculaire

- Lors de cette transformation, le système physique est inchangé **si la molécule est homonucléaire**. L'opérateur  $\mathcal{I}$  commute alors avec l'hamiltonien et les états propres moléculaires devront être états propres de l'opérateur d'inversion.

$$[H^{(0)}, \mathcal{I}] = 0$$

- Comme  $\mathcal{I}^2$  est égal à l'opérateur identité, les états propres de l'hamiltonien devront être symétriques (valeur propre égale à +1) ou antisymétriques (valeur propre égale à -1) par rapport à l'inversion.
- Pour un **état symétrique**, on parlera d'états **gerade** (notation  $g$ ) alors que pour un **état antisymétrique**, on parlera d'états **ungerade** (notation  $u$ ).
- Il apparaît également que l'application de cet opérateur d'inversion transforme  $\vec{r}_1^{(A)}$  en  $-\vec{r}_1^{(B)}$  et  $\vec{r}_1^{(B)}$  en  $-\vec{r}_1^{(A)}$ , ce qui aura des conséquences importantes.

# Règles de commutation et symétrie moléculaire

- Notons également que tous les plans passant par l'axe internucléaire seront plans de symétrie. L'axe ( $Oz$ ) sera pris le long de l'axe internucléaire.
- Prenons les plans ( $yz$ ) et ( $xz$ ) comme plans de symétrie et notons  $\sigma_{yz}$  et  $\sigma_{xz}$  les opérateurs de symétrie par rapport à ces deux plans. Comme le système physique est invariant dans ces deux opérations de symétrie, l'hamiltonien commute avec les opérateurs  $\sigma_{yz}$  et  $\sigma_{xz}$ .

$$[H^{(0)}, \sigma_{yz}] = [H^{(0)}, \sigma_{xz}] = 0$$

- Les états propres moléculaires seront donc symétrique ou antisymétrique par rapport à ces opérations de symétrie. Comme  $\sigma_{yz}^2 = \sigma_{xz}^2 = 1$ , les valeurs propres seront égales à  $+1$  (état symétrique avec la notation  $+$ ) ou  $-1$  (état antisymétrique avec la notation  $-$ ).



# Règles de commutation et symétrie moléculaire

- Les fonctions d'onde électroniques connues sont les fonctions d'onde atomiques. Elles seront utilisées pour construire les fonctions d'onde moléculaires.
- La notation générale de la partie spatiale d'une orbitale atomique est  $\phi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r) \mathcal{Y}_{lm}(\theta, \varphi)$ .
- Analysons l'action des opérateurs commutant avec l'hamiltonien sur une orbitale atomique centrée sur le noyau  $A$ , à savoir  $\phi_{nlm}(\vec{r}_A)$ . En notation de Dirac, nous noterons cet état atomique centré sur  $A$  (resp. sur  $B$ ) comme  $|nlm\rangle_A$  (resp.  $|nlm\rangle_B$ ).

# Action des opérateurs sur les fonctions d'onde atomiques

- $I_z \phi_{nlm}(\vec{r}^{(A/B)}) = -i \hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \phi_{nlm}(\vec{r}^{(A/B)}) = m \hbar \phi_{nlm}(\vec{r}^{(A/B)})$ . Ainsi, nous pouvons écrire :

$$I_z^2 |nlm\rangle_{A/B} = \underbrace{|m|^2}_{\lambda} \hbar^2 |nlm\rangle_{A/B} \quad (6)$$

- $\mathcal{I} \phi_{nlm}(\vec{r}^{(A/B)}) = \phi_{nlm}(-\vec{r}^{(B/A)}) = (-1)^l \phi_{nlm}(\vec{r}^{(B/A)})$ . Ainsi, nous pouvons écrire :

$$\mathcal{I} |nlm\rangle_{A/B} = (-1)^l |nlm\rangle_{B/A} \quad (7)$$

Cet opérateur de symétrie est à considérer uniquement dans le cas des molécules homonucléaires.

# Action des opérateurs sur les fonctions d'onde atomiques

- $\sigma_{xz} \phi_{nlm}(\vec{r}^{(A/B)}) = \sigma_{xz} \phi_{nlm}(r^{(A/B)}, \theta^{(A/B)}, \varphi^{(A/B)}) = \phi_{nlm}(r^{(A/B)}, \theta^{(A/B)}, -\varphi^{(A/B)}) = (-1)^m \phi_{nl-m}(\vec{r}^{(A/B)}).$

Ainsi, nous pouvons écrire :

$$\sigma_{xz} |nlm\rangle_{A/B} = (-1)^m |nl-m\rangle_{A/B} \quad (8)$$

- $\sigma_{yz} \phi_{nlm}(\vec{r}^{(A/B)}) = \sigma_{yz} \phi_{nlm}(r^{(A/B)}, \theta^{(A/B)}, \varphi^{(A/B)}) = \phi_{nlm}(r^{(A/B)}, \theta^{(A/B)}, \pi - \varphi^{(A/B)}) = (-1)^m \times (-1)^m \phi_{nl-m}(\vec{r}^{(A/B)})$

Ainsi, nous pouvons écrire :

$$\sigma_{yz} |nlm\rangle_{A/B} = |nl-m\rangle_{A/B} \quad (9)$$

- On peut noter que l'opérateur  $l_z$  ne commute ni avec  $\sigma_{xz}$  ni avec  $\sigma_{yz}$ .

$$l_z \sigma_{yz} | nlm \rangle_{A/B} = -m | nl - m \rangle_{A/B}$$

et,

$$\sigma_{yz} l_z | nlm \rangle_{A/B} = +m | nl - m \rangle_{A/B}$$

- Par contre, l'opérateur  $l_z^2$  commute avec  $\sigma_{xz}$  et  $\sigma_{yz}$ .
- Les opérateurs  $\sigma_{xz}$  et  $\sigma_{yz}$  jouent le même rôle. Par convention, on prendra  $\sigma_{yz}$ , noté  $\sigma'_V$ .
- Pour une molécule diatomique homonucléaire, un ECOC sera composé des opérateurs  $H$ ,  $l_z^2$ ,  $\sigma'_V$  et  $\mathcal{I}$ .
- Pour une molécule diatomique hétéronucléaire, un ECOC sera composé des opérateurs  $H$ ,  $l_z^2$  et  $\sigma'_V$ .

# Méthode CLOA

- Cherchons à construire des fonctions d'onde moléculaires mono-électroniques pour une molécule diatomique avec un seul électron comme  $H_2^+$ ,  $HeH^{2+}$ ... à partir des fonctions d'onde atomiques.
- Comme ce système est composé de deux centres  $A$  et  $B$ , il est naturel de construire ces états comme combinaison linéaire d'orbitales atomiques (CLOA) centrées sur  $A$  et  $B$ . Notons  $|\varphi_A\rangle$  et  $|\varphi_B\rangle$  deux orbitales atomiques normalisées centrées respectivement sur  $A$  et  $B$ .
- **L'état moléculaire** va s'écrire dans ce formalisme comme :

$$|\varphi\rangle = c_A |\varphi_A\rangle + c_B |\varphi_B\rangle \quad (10)$$

- Les fonctions d'onde atomiques ainsi que les coefficients  $c_A$  et  $c_B$  seront pris **réels**.

# Méthode CLOA

- L'énergie du système moléculaire va s'écrire comme :

$$E = \frac{\langle \varphi | H^{(0)} | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} \quad (11)$$

- On en déduit la relation suivante :

$$\underbrace{(c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S_{AB})}_{\langle \varphi | \varphi \rangle} E = c_A^2 \mathcal{H}_{AA} + c_B^2 \mathcal{H}_{BB} + 2c_A c_B \mathcal{H}_{AB} \quad (12)$$

- Dans cette dernière expression, on a  $\mathcal{H}_{AA} = \langle \varphi_A | H^{(0)} | \varphi_A \rangle$ ,  $\mathcal{H}_{BB} = \langle \varphi_B | H^{(0)} | \varphi_B \rangle$ ,  $\mathcal{H}_{AB} = \langle \varphi_A | H^{(0)} | \varphi_B \rangle$  et finalement  $S_{AB} = \langle \varphi_A | \varphi_B \rangle$ , appelée **l'intégrale de recouvrement** entre les orbitales atomiques  $A$  et  $B$ .

# Méthode CLOA

- Notons que  $\mathcal{H}_{AB} = \mathcal{H}_{BA}$  et  $\mathcal{S}_{AB} = \mathcal{S}_{BA}$  dans le cas où les fonctions d'onde sont réelles.
- Notons que  $\mathcal{H}_{AA} = \mathcal{H}_{BB}$  si les deux fonctions d'onde atomiques sont identiques (molécule homonucléaire et mêmes orbitales).
- L'intégrale de recouvrement dépendra de la distance internucléaire  $R$ . Pour s'en convaincre, explicitons cette **intégrale à deux centres** :

$$\mathcal{S}_{AB}(R) = \int \underbrace{\varphi_A^*\left(\vec{r} - \frac{1}{2}\vec{R}\right)}_{\vec{r}^{(A)}} \underbrace{\varphi_B\left(\vec{r} + \frac{1}{2}\vec{R}\right)}_{\vec{r}^{(B)}} d^3\vec{r} \quad (13)$$

- On remarque que  $\lim_{R \rightarrow \infty} \mathcal{S}_{AB}(R) = 0$  et  $\lim_{R \rightarrow 0} \mathcal{S}_{AB}(R) = 1$  (si les deux fonctions d'onde atomiques sont identiques).

**$\mathcal{S}_{AB}(R)$  sera une fonction monotone décroissante**

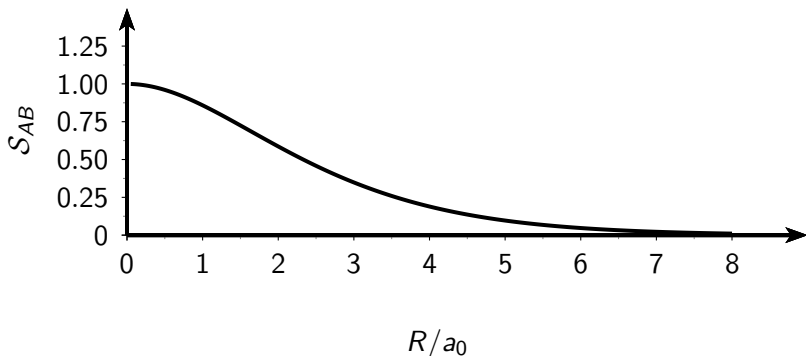
# Méthode CLOA

- En utilisant **les coordonnées elliptiques**, cette intégrale à deux centres se calculent facilement.
- Dans ce nouveau système de coordonnées, les 3 coordonnées sont  $\eta = (r^{(A)} + r^{(B)})/R$ ,  $\nu = (r^{(A)} - r^{(B)})/R$  et l'angle azimutal  $\varphi$ . La coordonnée  $\eta$  varie entre 1 et  $+\infty$ . La coordonnée  $\nu$  varie entre -1 et +1 alors que  $\varphi$  est comprise entre 0 et  $2\pi$ . L'élément de volume  $d^3\vec{r}$  est égale à  $\frac{1}{8} R^3(\eta^2 - \nu^2) d\eta d\nu d\varphi$ .
- Dans le cas de **deux orbitales 1s**, l'intégrale de recouvrement en fonction de la distance  $R$  s'écrit :

$$\begin{aligned} S_{AB}(R) &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_1^\infty d\eta \int_{-1}^1 d\nu \frac{1}{8} R^3(\eta^2 - \nu^2) e^{-\eta R/a_0} \\ &= \left[ 1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3} \left( \frac{R}{a_0} \right)^2 \right] e^{-R/a_0} \end{aligned} \quad (14)$$



# Méthode CLOA



**Figure:** Intégrale de recouvrement entre deux orbitales 1s de l'hydrogène en fonction de la distance internucléaire.

# Méthode CLOA

- On peut également expliciter **les intégrales de Coulomb**  $\mathcal{H}_{AA}$  et  $\mathcal{H}_{BB}$  qui seront une fonction de la distance  $R$ . On a :

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{AA}(R) &= \langle \varphi_A | \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^{(A)}} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r^{(B)}} - \frac{1}{R} \right) | \varphi_A \rangle \\ &= E_A + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle \varphi_A | \frac{1}{r^{(B)}} | \varphi_A \rangle \\ &= E_A + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \\ &\quad - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int |\varphi_A(\vec{r} - \frac{1}{2}\vec{R})|^2 \frac{1}{r^{(B)}} d^3\vec{r}}_{>0}\end{aligned}\tag{15}$$

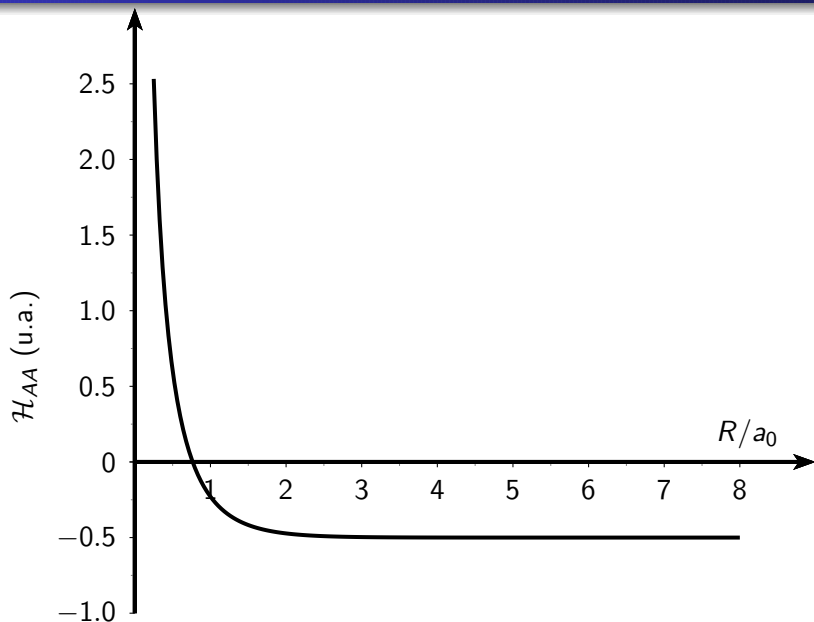
$$\text{avec } r^{(B)} = \left\| \vec{r} + \frac{1}{2}\vec{R} \right\|.$$

# Méthode CLOA

- De cette expression, on remarque que  $\mathcal{H}_{AA}$  tend vers l'énergie atomique  $E_A$  quand  $R$  tend vers l'infini.
- L'intégrale, toujours positive, augmente quand  $R$  diminue mais moins vite que la repulsion entre les deux noyaux.
- Ainsi  $\mathcal{H}_{AA}(R)$  et  $\mathcal{H}_{BB}(R)$  sont des fonctions monotones décroissantes.
- Le calcul exact en coordonnées elliptiques entre orbitales 1s de l'hydrogène donne :

$$\mathcal{H}_{AA}(R) = E_A + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \left(1 + \frac{a_0}{R}\right) e^{-2R/a_0} \quad (16)$$

# Méthode CLOA



# Méthode CLOA

- Finalement, on peut expliciter l'intégrale de résonance  $\mathcal{H}_{AB}$  qui sera une fonction de la distance  $R$  entre les deux noyaux. On a :

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{AB}(R) &= \langle \varphi_A | \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^{(B)}} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r^{(A)}} - \frac{1}{R} \right) | \varphi_B \rangle \\ &= E_B S_{AB} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle \varphi_A | \frac{1}{r^{(A)}} - \frac{1}{R} | \varphi_B \rangle \\ &= \left( E_B + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right) S_{AB} \\ &\quad - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \varphi_A^* \left( \vec{r} - \frac{1}{2} \vec{R} \right) \frac{1}{r^{(A)}} \varphi_B \left( \vec{r} + \frac{1}{2} \vec{R} \right) d^3 \vec{r}}_{\mathcal{I}_{AB} > 0 \text{ ou } < 0}\end{aligned}\quad (17)$$

avec  $r^{(A)} = \left\| \vec{r} - \frac{1}{2} \vec{R} \right\|$ .

# Méthode CLOA

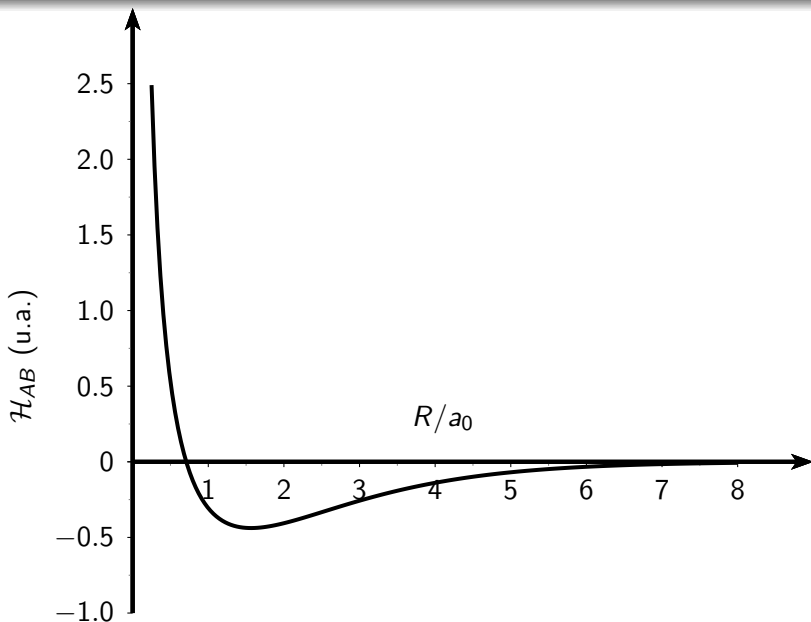
- De cette expression, on remarque que cette intégrale de résonance tend vers zéro quand  $R$  tend vers l'infini.
- L'intégrale  $\mathcal{I}_{AB}$ , apparaissant dans l'équation (17), peut être positive ou négative.

Dans le cas d'orbitales atomiques  $ns$ , cette intégrale sera toujours positive

- Le calcul exact en coordonnées elliptiques entre orbitales  $1s$  de l'hydrogène donne :

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{AB}(R) = & \left(E_B + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}\right) \left[1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3}\left(\frac{R}{a_0}\right)^2\right] e^{-R/a_0} \\ & - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \left[\left(1 + \frac{R}{a_0}\right) e^{-R/a_0}\right]\end{aligned}\quad (18)$$

# Méthode CLOA



# Méthode CLOA

$$(c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S_{AB}) E = c_A^2 \mathcal{H}_{AA} + c_B^2 \mathcal{H}_{BB} + 2c_A c_B \mathcal{H}_{AB}$$

- On a  $E(c_A, c_B; R)$
- Afin de déterminer les coefficients  $c_A$  et  $c_B$ , l'énergie  $E$  doit être minimale, c'est-à-dire  $\frac{\partial E}{\partial c_A} = \frac{\partial E}{\partial c_B} = 0$ .
- On trouve alors deux équations :

$$\begin{cases} (\mathcal{H}_{AA} - E) c_A + (\mathcal{H}_{AB} - E S_{AB}) c_B = 0 \\ (\mathcal{H}_{AB} - E S_{AB}) c_A + (\mathcal{H}_{BB} - E) c_B = 0 \end{cases}$$

- Une solution non-triviale de ce système de deux équations à deux inconnues est obtenue pour :

$$(\mathcal{H}_{AA} - E)(\mathcal{H}_{BB} - E) - (\mathcal{H}_{AB} - E S_{AB})^2 = 0 \quad (19)$$



# Méthode CLOA

- En prenant  $\varphi_A = \varphi_B$  (possible uniquement pour une molécule homonucléaire), on aura  $\mathcal{H}_{AA} = \mathcal{H}_{BB}$ . On en déduit alors deux valeurs pour les énergies propres :

$$\begin{cases} E_1 = \frac{\mathcal{H}_{AA} + \mathcal{H}_{AB}}{1 + S_{AB}} \\ E_2 = \frac{\mathcal{H}_{AA} - \mathcal{H}_{AB}}{1 - S_{AB}} \end{cases}$$

avec les vecteurs propres associés donnés par :

$$\begin{cases} |\varphi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{AB})}} [|\varphi_A\rangle + |\varphi_B\rangle] \\ |\varphi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{AB})}} [|\varphi_A\rangle - |\varphi_B\rangle] \end{cases}$$

# Méthode CLOA

- Examinons les énergies  $E_1$  et  $E_2$  des deux orbitales moléculaires ainsi construites. Dans le cas où  $\mathcal{H}_{AB} < 0$ , on aura toujours  $E_1 < E_2$ .
- Quand  $R \rightarrow +\infty$ , les énergies  $E_1$  et  $E_2$  tendent vers  $\mathcal{H}_{AA}$  ( $=\mathcal{H}_{BB}$ ). L'électron se trouve alors soit sur  $A$  soit sur  $B$  et l'énergie du système est égale à l'énergie de l'atome  $A$  ou  $B$ .
- Pour l'état moléculaire  $|\varphi_2\rangle$ , on constate que l'énergie propre  $E_2$  sera toujours supérieure à  $\mathcal{H}_{AA}$ . On parlera d'**état moléculaire non-liant**. En effet,  $S_{AB} \rightarrow 1$  quand  $R \rightarrow 0$ , on a  $\lim_{R \rightarrow 0} E_2 = +\infty$ .
- L'énergie de cet état moléculaire est une fonction monotone décroissante quand la distance internucléaire augmente.

# Méthode CLOA

- Regardons maintenant le comportement de l'énergie  $E_1$  en fonction de  $R$ .
- La fonction  $E_1(R)$  est une fonction non monotone, elle passera par un minimum pour une certaine distance  $R$ .
- Pour cette distance particulière, l'énergie  $E_1$  sera inférieure à  $H_{AA}$ , on parlera d'état moléculaire liant.

# Méthode CLOA

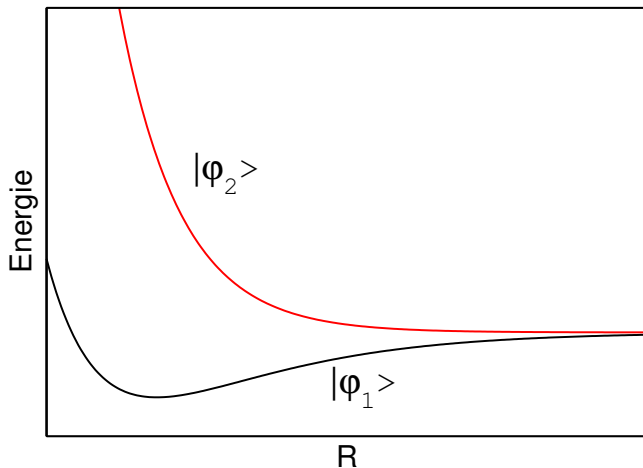


Figure: Énergie des états moléculaires  $|\varphi_1\rangle$  et  $|\varphi_2\rangle$  en fonction de la distance interatomique  $R$ .

# Méthode CLOA

- Comme la molécule est homonucléaire, ces états propres doivent être états propres de l'opérateur d'inversion  $\mathcal{I}$ . À partir des résultats obtenus précédemment, nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned}\mathcal{I} | \varphi_1 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2(1 + S_{AB})}} [\mathcal{I} | \varphi_A \rangle + \mathcal{I} | \varphi_B \rangle] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2(1 + S_{AB})}} [(-1)^{I_B} | \varphi_B \rangle + (-1)^{I_A} | \varphi_A \rangle]\end{aligned}\tag{20}$$

et,

$$\begin{aligned}\mathcal{I} | \varphi_2 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2(1 - S_{AB})}} [\mathcal{I} | \varphi_A \rangle - \mathcal{I} | \varphi_B \rangle] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2(1 - S_{AB})}} [(-1)^{I_B} | \varphi_B \rangle - (-1)^{I_A} | \varphi_A \rangle]\end{aligned}\tag{21}$$

# Méthode CLOA

- Si  $l$  ( $=l_A=l_B$ ) est pair, les états moléculaires  $|\varphi_1\rangle$  et  $|\varphi_2\rangle$  seront respectivement symétriques et antisymétriques par rapport à l'opérateur d'inversion  $\mathcal{I}$ .
- Par contre, Si  $l$  ( $=l_A=l_B$ ) est impair, les états moléculaires  $|\varphi_1\rangle$  et  $|\varphi_2\rangle$  seront respectivement antisymétriques et symétriques par rapport à l'opérateur d'inversion  $\mathcal{I}$ .
- Considérons le cas de **deux orbitales atomiques  $s$**  ( $l=0$ ).

$$\mathcal{I} |\varphi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{AB})}} [(-1)^0 |\varphi_B\rangle + (-1)^0 |\varphi_A\rangle] = |\varphi_1\rangle \quad (22)$$

et,

$$\mathcal{I} |\varphi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{AB})}} [(-1)^0 |\varphi_B\rangle - (-1)^0 |\varphi_A\rangle] = -|\varphi_2\rangle \quad (23)$$

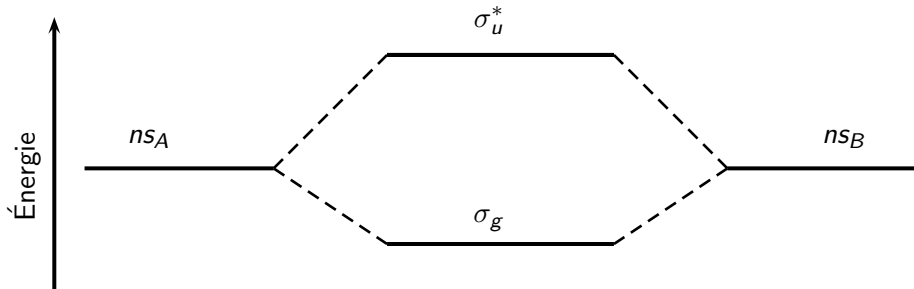
# Méthode CLOA

- Dans ce cas, l'état moléculaire **liant**  $|\varphi_1\rangle$  est symétrique par rapport à l'opérateur  $\mathcal{I}$ . Ce sera un état **gerade** (caractère g).
- L'état moléculaire **anti-liant**  $|\varphi_2\rangle$  sera par contre **ungerade** (caractère u).
- On trouve également que  $|\varphi_1\rangle$  et  $|\varphi_2\rangle$  sont états propres de  $l_z^2$  avec la valeur propre 0 car  $|m|=0$ . On parlera **d'états moléculaires  $\sigma$** .
- Comme  $m=0$ , on remarque également que  $|\varphi_1\rangle$  et  $|\varphi_2\rangle$  sont des états propres de l'opérateur de symétrie  $\sigma_{yz}$ . Ils sont de plus symétriques par rapport à cette opération de symétrie car  $\sigma_{yz} |\varphi_1\rangle = +1 |\varphi_1\rangle$  et  $\sigma_{yz} |\varphi_2\rangle = +1 |\varphi_2\rangle$ .

$$\sigma'_V |\varphi_1\rangle = +1 |\varphi_1\rangle \text{ et } \sigma'_V |\varphi_2\rangle = +1 |\varphi_2\rangle$$

# Méthode CLOA

- Ainsi l'état moléculaire  $|\varphi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{AB})}} [ |ns\rangle_A + |ns\rangle_B ]$  sera noté, en notation spectroscopique,  $\sigma_g^+$  alors que l'état moléculaire  $|\varphi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{AB})}} [ |ns\rangle_A - |ns\rangle_B ]$  sera noté  $\sigma_u^{*+}$ .
- Par convention, les états anti-liants sont notés avec une étoile.
- Comme les états  $\sigma$  ont automatiquement un caractère  $+$ , ce symbole pourra être omis.





# Méthode CLOA

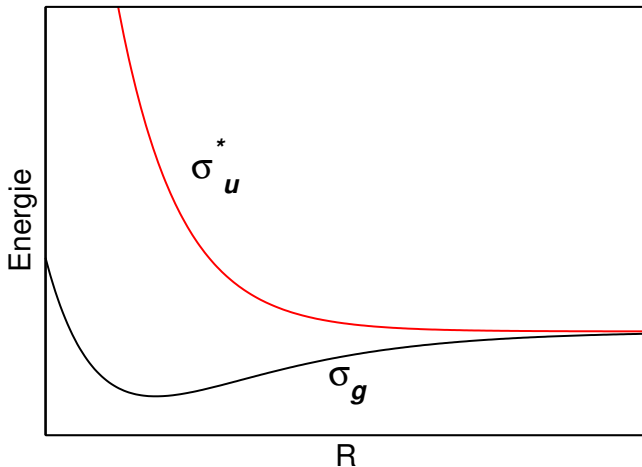


Figure: Énergie des états moléculaires  $\sigma_g$  et  $\sigma_u^*$  en fonction de la distance interatomique  $R$ .

# Méthode CLOA

- Comme  $E(1s) < E(2s) < E(3s)...$ , les états moléculaires de plus basse énergie seront formés à partir des orbitales  $1s$ .
- Pour interpréter le caractère liant et anti-liant, nous pouvons analyser la densité électronique liée au module au carré de la fonction d'onde électronique.
- Analysons tout d'abord la symétrie de la fonction d'onde par rapport au plan ( $xy$ ) passant par le point O, milieu du segment reliant les deux noyaux. Cette opération de symétrie, notée  $\sigma_{xy}$ , s'écrit comme  $\sigma_{xy} = \sigma_{xz} \sigma_{yz} \mathcal{I}$ . On obtient :

$$\begin{aligned}\sigma_{xy} | \varphi_1 \rangle &= ((+1) \times (+1) \times (+1)) | \varphi_1 \rangle \\ &= | \varphi_1 \rangle\end{aligned}\tag{24}$$

et

$$\begin{aligned}\sigma_{xy} | \varphi_2 \rangle &= ((+1) \times (+1) \times (-1)) | \varphi_2 \rangle \\ &= - | \varphi_2 \rangle\end{aligned}\tag{25}$$

# Méthode CLOA

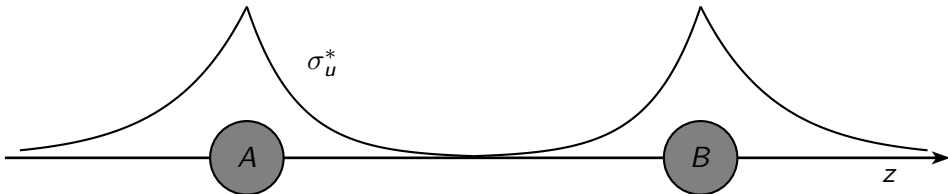
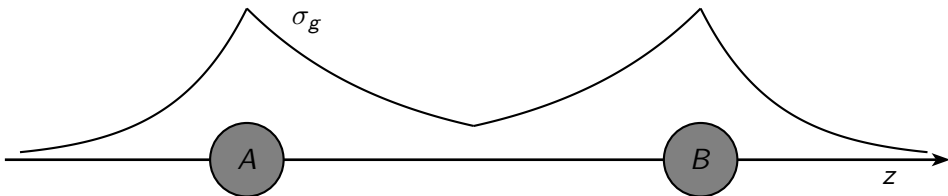
- On en déduit que  $\varphi_1(x, y, z) = \varphi_1(x, y, -z)$  et  $\varphi_2(x, y, z) = -\varphi_2(x, y, -z) \forall x, y$  et  $z$ .
- Pour l'état anti-liant  $|\varphi_2\rangle$ , la fonction d'onde est donc nulle dans le plan nodal ( $Oxy$ ), perpendiculaire à l'axe internucléaire.
- Pour cet état anti-liant, la densité électronique dans le plan nodal ( $Oxy$ ) est nulle

$$\rho_2(x, y, z = 0) = |\varphi_2(x, y, z = 0)|^2 = 0, \forall x, y$$

- Pour un état liant, on aura :

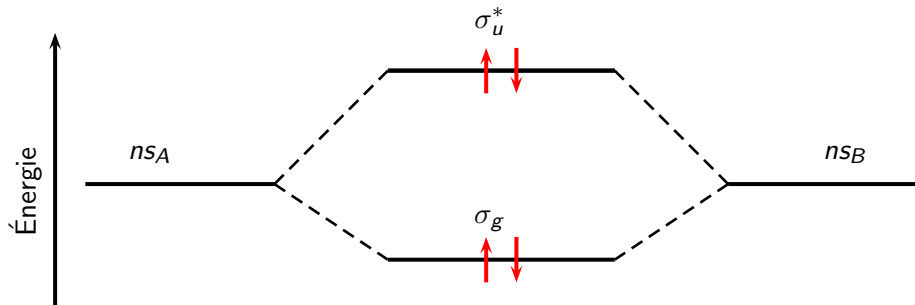
$$\rho_1(x, y, z = 0) = |\varphi_1(x, y, z = 0)|^2 = \rho_0(x, y) \geq 0$$

# Méthode CLOA

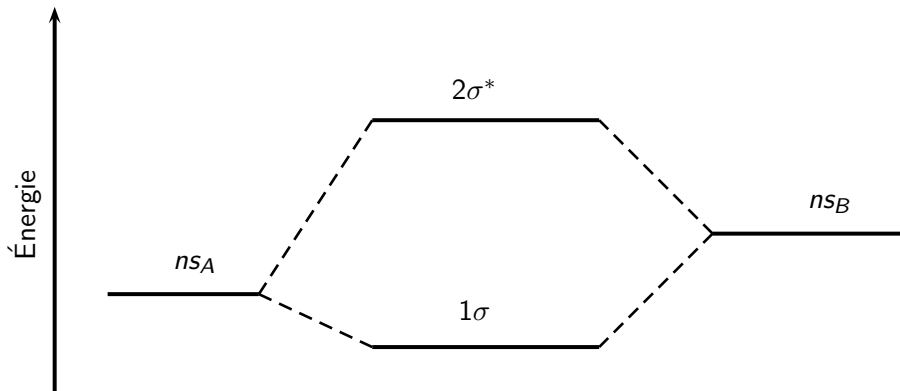


# Méthode CLOA

- À partir du principe d'antisymétrie, chaque état moléculaire  $\sigma$  pourra contenir deux électrons qui différeront par la valeur de  $m_s$  ( $=\pm 1/2$ ).



# Méthode CLOA



**Figure:** Orbitales liante et anti-liante issues des orbitales atomiques  $ns_A$  et  $ns_B$  centrées sur les noyaux A et B, respectivement. Cette situation correspond au cas d'une molécule diatomique hétéronucléaire.

# Méthode CLOA

- Dans le cas d'une molécule diatomique homonucléaire, pour mener à bien les calculs présentés précédemment, il faut calculer les grandeurs  $S_{AB}$ ,  $\mathcal{H}_{AB}$ ,  $\mathcal{H}_{AA}$  ( $=\mathcal{H}_{BB}$ ).
- Pour les deux états moléculaires de la molécule  $\text{H}_2^+$  issus des orbitales atomiques 1s, les fonctions d'onde atomiques peuvent être prises égales aux fonctions d'onde atomiques 1s de l'atome d'hydrogène.
- Le minimum de l'énergie pour l'état liant est obtenu pour  $R = 2,5 a_0$  et la profondeur du puits est égale à  $D_0 = 1,76 \text{ eV}$ .
- Un calcul exact donne  $R = 2,0 a_0$  et  $D_0 = 2,79 \text{ eV}$ .

# Méthode CLOA

- Pour améliorer les performances de ce calcul CLOA, nous pouvons suivre **une approche variationnelle**.
- En effet quand  $R \rightarrow 0$ , l'électron gravite autour d'un noyau d'hélium et la fonction d'onde électronique devrait tendre vers une fonction d'onde hydrogénoïde de charge  $Z=2$ .
- Par contre, quand  $R \rightarrow +\infty$ , l'électron gravite autour d'un noyau d'hydrogène et la fonction d'onde électronique doit tendre vers la fonction d'onde de l'atome d'hydrogène. Ainsi, en fonction de la distance  $R$ , la charge effective de la fonction hydrogénoïde évolue.
- On peut ainsi prendre comme fonctions de base des fonctions d'onde hydrogénoïdes de charge  $Z_{\text{eff}}$  qui sera un paramètre variationnel pour chaque valeur de  $R$ . Ces fonctions d'onde  $1s$  s'écrivent :

$$\varphi_{1s}(r^{(A/B)}) = \mathcal{N} e^{-Z_{\text{eff}} r^{(A/B)} / a_0} \quad (26)$$

avec  $\mathcal{N}$  un facteur de normalisation qui dépendra du paramètre variationnel  $Z_{\text{eff}}$ .



# Méthode CLOA

- L'énergie  $E_1$  de l'état liant est calculée pour chaque valeur de  $R$  pour la valeur de  $Z_{\text{eff}}$  telle que  $\frac{\partial E_1}{\partial Z_{\text{eff}}} = 0$ .
- En suivant cette procédure, on trouve  $R=2,0 a_0$  et  $D_0=2,25 \text{ eV}$ . On peut encore améliorer ce modèle en remarquant que la présence du proton  $A$  va déformer le nuage électronique autour du proton  $B$  qui n'aura plus la symétrie sphérique. On parle d'**effet de polarisation**.
- Ceci peut se prendre en compte d'un point de vue variationnel en écrivant les fonctions d'onde atomique centrées sur  $A$  et  $B$  comme :

$$\varphi_{1s}(r^{(A/B)}) = \mathcal{N}(1 + \lambda z) e^{-Z_{\text{eff}} r^{(A/B)} / a_0} \quad (27)$$

avec  $\lambda$  un second paramètre variationnel tel que  $\lambda \rightarrow 0$  quand  $R \rightarrow +\infty$ . Le facteur de normalisation dépend maintenant de  $\lambda$  et  $Z_{\text{eff}}$ .

# Méthode CLOA

- L'énergie  $E_1$  de l'état liant est calculée pour chaque valeur de  $R$  pour les valeurs de  $Z_{\text{eff}}$  et  $\lambda$  telles que  $\frac{\partial E_1}{\partial Z_{\text{eff}}} = 0$  et  $\frac{\partial E_1}{\partial \lambda} = 0$ .
- En suivant cette nouvelle procédure, on trouve  $R=2,0 a_0$  et  $D_0=2,6$  eV, ce qui est relativement proche des valeurs exactes  $R=2,0 a_0$  et  $D_0=2,79$  eV.

# Méthode CLOA

- Considérons maintenant le cas de **deux orbitales atomiques  $np$** , c'est-à-dire caractérisées par  $l=1$ .
- Dans ce cas, pour une molécule diatomique homonucléaire, l'état moléculaire  $|\varphi_1\rangle$  est antisymétrique par rapport à l'opérateur d'inversion  $\mathcal{I}$ . Ce sera un état *ungerade* (symbole u). L'état moléculaire  $|\varphi_2\rangle$  sera par contre *gerade* (symbole g).

$$\begin{cases} |\varphi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{AB})}} [|\varphi_A\rangle + |\varphi_B\rangle] \\ |\varphi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{AB})}} [|\varphi_A\rangle - |\varphi_B\rangle] \end{cases}$$

- Quand  $l = 1$ , la projection du moment cinétique orbital peut être égale à 0,  $\pm 1$ .

# Méthode CLOA

- Quand  $m = 0$ , les orbitales atomiques peuvent se noter  $np_z$  et les états moléculaires peuvent se construire comme dans le cas des orbitales  $ns$  pour donner des états  $\sigma_g$  et  $\sigma_u$  :

$$| \sigma_u \rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S_{AB})}} [ | np_z \rangle_A + | np_z \rangle_B ] \quad (28)$$

et,

$$| \sigma_g \rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S_{AB})}} [ | np_z \rangle_A - | np_z \rangle_B ] \quad (29)$$

- Comme  $m=0$ , ces états moléculaires sont symétriques par rapport à  $\sigma'_V$ .
- Dans le cas d'orbitales moléculaires construites à partir d'orbitales atomiques  $np_z$ , l'intégrale d'échange  $\mathcal{I}_{AB}$  sera positive pour  $\frac{R}{a_0} \gg 1$ , contrairement au cas des orbitales  $ns$ .

# Méthode CLOA

$$\mathcal{I}_{AB} < 0 \text{ quand } \frac{R}{a_0} \gg 1$$

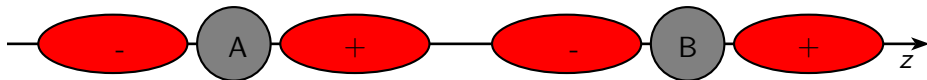


Figure: Interaction entre deux orbitales  $np_z(\propto \cos \theta)$ .

# Méthode CLOA

$$\begin{cases} E_1 = E(\sigma_u^*) = \frac{\mathcal{H}_{AA} + \mathcal{H}_{AB}}{1 + S_{AB}} \\ E_2 = E(\sigma_g) = \frac{\mathcal{H}_{AA} - \mathcal{H}_{AB}}{1 - S_{AB}} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{AB}(R) &= (E_B + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}) S_{AB} \\ &- \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \varphi_A^*(\vec{r} - \frac{1}{2}\vec{R}) \frac{1}{r(A)} \varphi_B(\vec{r} + \frac{1}{2}\vec{R}) d^3\vec{r}}_{\mathcal{I}_{AB} < 0} \end{aligned}$$

Ainsi l'état  $\sigma_g$  sera liant et l'état  $\sigma_u$  sera non-liant et donc  $E(\sigma_g) < E(\sigma_u^*)$ .

# Méthode CLOA

- Quand  $m \neq 0$ , les états atomiques  $|nlm\rangle$  ne sont plus états propres de l'opérateur de symétrie  $\sigma'_V (\equiv \sigma_{yz})$ . On note  $\lambda = |m|$ .

$$\sigma'_V |nlm\rangle_{A/B} = |nl - m\rangle_{A/B}$$

- Pour construire des états propres de cet opérateur, il suffit de prendre une combinaison linéaire des états  $|nlm\rangle$  et  $|nl - m\rangle$  :

$$\begin{cases} |\varphi_{\lambda}^{+}\rangle_{A/B} = |nlm\rangle_{A/B} + |nl - m\rangle_{A/B} \\ |\varphi_{\lambda}^{-}\rangle_{A/B} = |nlm\rangle_{A/B} - |nl - m\rangle_{A/B} \end{cases}$$

- Pour les états atomiques  $np$ , on note :

$$|np_x\rangle_{A/B} = |np1\rangle_{A/B} - |np - 1\rangle_{A/B} \propto \sin \theta_{A/B} \cos \varphi_{A/B}$$

et

$$|np_y\rangle_{A/B} = |np1\rangle_{A/B} + |np - 1\rangle_{A/B} \propto \sin \theta_{A/B} \sin \varphi_{A/B}$$

# Méthode CLOA

- On trouve alors :

$$\sigma'_V \mid np_x\rangle_{A/B} = - \mid np_x\rangle_{A/B} \text{ et } \sigma'_V \mid np_y\rangle_{A/B} = \mid np_y\rangle_{A/B}$$

- Analysons maintenant l'action de l'opérateur d'inversion  $\mathcal{I}$  :

$$\mathcal{I} \mid np_x\rangle_{A/B} = - \mid np_x\rangle_{B/A} \text{ et } \mathcal{I} \mid np_y\rangle_{A/B} = - \mid np_y\rangle_{B/A}$$

- Analysons finalement l'action de  $l_z^2$  :

$$l_z^2 \mid np_x\rangle_{A/B} = \mid np_x\rangle_{A/B} \text{ et } l_z^2 \mid np_y\rangle_{A/B} = \mid np_y\rangle_{A/B}$$

- Ces états sont caractérisés par  $\lambda=1$ .
- Des combinaisons linéaires de ces états donneront donc des **états moléculaires**  $\pi$ .



# Méthode CLOA

- À partir de ces états moléculaires, on peut former deux états moléculaires *gerade* tels que :

$$| \pi_g^+ \rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S_{AB})}} [ | np_y \rangle_A - | np_y \rangle_B ] \quad (30)$$

$$| \pi_g^- \rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S_{AB})}} [ | np_x \rangle_A - | np_x \rangle_B ] \quad (31)$$

et deux états moléculaires *ungerade* :

$$| \pi_u^+ \rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S_{AB})}} [ | np_y \rangle_A + | np_y \rangle_B ] \quad (32)$$

$$| \pi_u^- \rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S_{AB})}} [ | np_x \rangle_A + | np_x \rangle_B ] \quad (33)$$

# Méthode CLOA

- Les deux états moléculaires *gerade* sont dégénérés, c'est-à-dire ont la même énergie. De même pour les états moléculaires *ungerade*.

$$\langle \pi_g^+ | H | \pi_g^+ \rangle = \langle \pi_g^- | H | \pi_g^- \rangle \text{ et } \langle \pi_u^+ | H | \pi_u^+ \rangle = \langle \pi_u^- | H | \pi_u^- \rangle$$

- Dans la limite des atomes séparés, les intégrales d'échange  $H_{AB}$  entre les orbitales  $|np_{x/y}\rangle_A$  et  $|np_{x/y}\rangle_B$  sont négatives. Il s'ensuit que **les deux états moléculaires  $|\pi_g\rangle$  sont des états moléculaires anti-liants** alors que **les deux états moléculaires  $|\pi_u\rangle$  sont des états moléculaires liants**.
- **À** partir du principe d'antisymétrie, on en déduit que 4 électrons pourront se placer dans les orbitales  $\pi_g$  (idem pour  $\pi_u$ ).

# Méthode CLOA

$$\begin{cases} E_1 = E(\pi_u) = \frac{\mathcal{H}_{AA} + \mathcal{H}_{AB}}{1 + S_{AB}} \\ E_2 = E(\pi_g) = \frac{\mathcal{H}_{AA} - \mathcal{H}_{AB}}{1 - S_{AB}} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{AB}(R) &= (E_B + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}) S_{AB} \\ &- \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \varphi_A^*(\vec{r} - \frac{1}{2}\vec{R}) \frac{1}{r(A)} \varphi_B(\vec{r} + \frac{1}{2}\vec{R}) d^3\vec{r}}_{\mathcal{I}_{AB} > 0} \end{aligned}$$

Ainsi l'état  $\pi_u$  sera liant et l'état  $\pi_g$  sera non-liant et donc  $E(\pi_u) < E(\pi_g)$ .

# Méthode CLOA

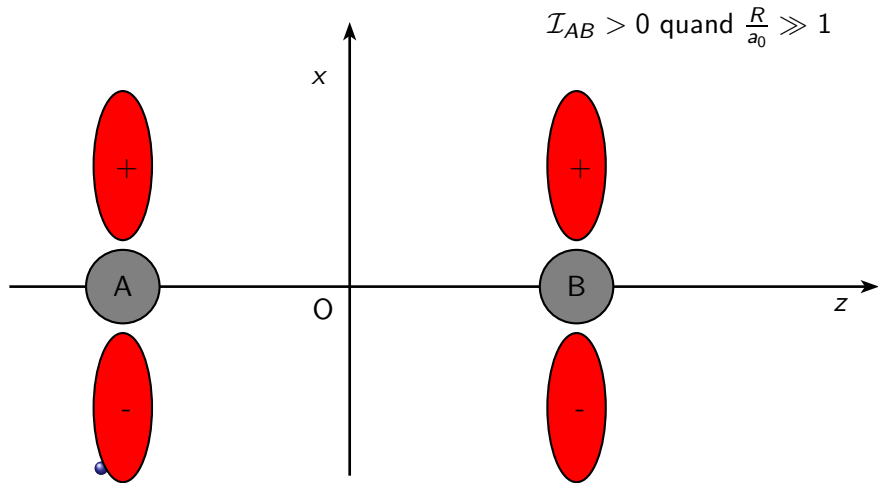
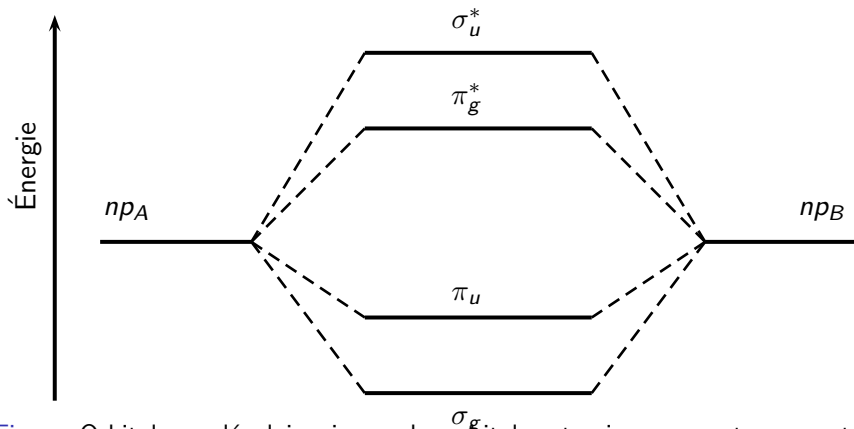


Figure: Interaction entre deux orbitales  $np_x (\propto \sin \theta \cos \varphi)$ .

# Méthode CLOA



**Figure:** Orbitales moléculaires issues des orbitales atomiques  $np_A$  et  $np_B$  centrées sur les noyaux A et B, respectivement.

# Méthode CLOA

- Analysons la symétrie de ces fonctions d'onde par rapport au plan (xy) passant par le point O. On a vu que  $\sigma_{xy} = \sigma_{xz} \sigma_{yz} \mathcal{I}$ . On obtient :

$$\begin{aligned}\sigma_{xy} | \pi_u^+ \rangle &= ((-1) \times (+1) \times (-1)) | \pi_u^+ \rangle \\ &= | \pi_u^+ \rangle\end{aligned}\quad (34)$$

$$\begin{aligned}\sigma_{xy} | \pi_u^- \rangle &= ((+1) \times (-1) \times (-1)) | \pi_u^- \rangle \\ &= | \pi_u^- \rangle\end{aligned}\quad (35)$$

$$\begin{aligned}\sigma_{xy} | \pi_g^+ \rangle &= ((-1) \times (+1) \times (+1)) | \pi_g^+ \rangle \\ &= - | \pi_g^+ \rangle\end{aligned}\quad (36)$$

$$\begin{aligned}\sigma_{xy} | \pi_g^- \rangle &= ((+1) \times (-1) \times (+1)) | \pi_g^- \rangle \\ &= - | \pi_g^- \rangle\end{aligned}\quad (37)$$

# Méthode CLOA

- Pour les orbitales atomiques  $n l$ , le nombre quantique  $\lambda = |m|$  peut prendre les valeurs  $0, 1, 2, \dots |l|$ .
  - Pour  $\lambda = 0$  (état  $\sigma$ ), il y aura un état *gerade* et un état *ungerade*.
  - Pour chaque valeur de  $\lambda \neq 0$ , on aura des états moléculaires *gerade* et *ungerade*, **chacun doublement dégénérés**.
- Nous avons vu comment les orbitales moléculaires mono-électroniques pouvaient être construites. Cependant les écarts d'énergie entre les états moléculaires dépendent de la distance interatomique et l'ordre énergétique des orbitales peut être affecté.
- Cette approche permet d'ordonner les orbitales moléculaires les unes par rapport aux autres dans **la limite des atomes séparés**.
- Dans cette approximation dite des atomes séparés, les états moléculaires sont notés par exemple  $\pi_u 2p$  (la notation moléculaire à gauche de la notation atomique). L'ordre des orbitales, dans le cas des atomes séparés, est :

$$E(\sigma_g 1s) < E(\sigma_u^* 1s) < E(\sigma_g 2s) < E(\sigma_u^* 2s) < E(\sigma_g 2p) < E(\pi_u 2p) < E(\pi_g^* 2p) < E(\sigma_u^* 2p) < \dots$$

# Orbitales moléculaires mono-électroniques

Orbitales atomiques	Orbitales moléculaires	dégénérescence	Nombre maximal d'électrons
$ns$	$\sigma_g$	1	2
	$\sigma_u^*$	1	2
$np$	$\sigma_g$	1	2
	$\sigma_u^*$	1	2
	$\pi_g^*$	2	4
	$\pi_u$	2	4
$nd$	$\sigma_g$	1	2
	$\sigma_u^*$	1	2
	$\pi_g^*$	2	4
	$\pi_u$	2	4
	$\delta_g$	2	4
	$\delta_u^*$	2	4



# Approximation de l'atome uni

- Considérons l'ion moléculaire  $\text{H}_2^+$ . Si la distance entre les deux protons devient négligeable devant la distance caractéristique entre l'électron et les noyaux, le système retrouve sa symétrie sphérique.
- Ce système moléculaire est alors assimilable à un électron gravitant autour d'un noyau de charge  $Z = 2$ . Ce système coïncide avec l'ion hydrogénoïde  $\text{He}^+$  dans le cas où  $R = 0$ .
- Les énergies des niveaux sont pris dans l'ordre hydrogénoïde, à savoir  $E(1s) < E(2s) < E(2p) < E(3s) < E(3p)$ . La parité des orbitales atomiques  $nl$  est la parité atomique.
- Comme 0 coïncide avec le noyau composé de deux protons, l'opérateur d'inversion est équivalent avec l'opérateur de parité atomique. Ainsi le caractère  $g/u$  sera donné pour une orbitale  $nl$  par la valeur de  $(-1)^l$ . Si  $l$  est pair (resp.  $l$  impair), on aura un caractère  $g$  (resp.  $u$ ).

# Approximation de l'atome uni

- Si nous déformons légèrement le noyau, ce qui revient à imposer une valeur faible mais non nulle de  $R$ , la symétrie sphérique est brisée au profit d'une symétrie cylindrique.
- L'électron est soumis alors à un champ électrostatique avec une composante non nulle le long de l'axe interatomique (Oz), ce qui peut être vu comme un **effet Stark**. Ainsi une levée de dégénérescence apparaît et les niveaux d'énergie dépendent maintenant de  $|m| = \lambda$ .
- Dans le modèle vectoriel, le moment cinétique orbital précède autour de l'axe (Oz), la projection  $m$  étant conservée. Une orbitale ( $ns$ ) ne générera qu'une orbitale  $\sigma_g$ . On la notera  $ns\sigma_g$ .
- Cet état moléculaire sera doublement dégénéré (2 valeurs possibles de la projection du spin  $m_s$ ).

# Approximation de l'atome uni

- Pour une orbitale  $np$ , les états moléculaires seront de symétrie  $u$  car  $l = 1$ . De plus, le nombre quantique  $\lambda$  peut prendre deux valeurs égales à 0 ou 1. Les états moléculaires seront donc  $np\sigma_u$  (de dégénérescence égale à 2) et  $np\pi_u$  (de dégénérescence égale à 4).
- Pour une orbitale  $nd$ , les états moléculaires seront de symétrie  $g$  car  $l = 2$ . De plus, le nombre quantique  $\lambda$  peut prendre trois valeurs égales à 0, 1 ou 2. Les états moléculaires seront donc  $nd\sigma_g$  (de dégénérescence égale à 2),  $nd\pi_g$  (de dégénérescence égale à 4) et  $nd\delta_g$  (de dégénérescence égale à 4).
- Pour tous les états moléculaires tels que  $\lambda \neq 0$ , la dégénérescence sera égale à 4 ( $m_s = \pm 1/2$  et  $m_l = \pm \lambda$ ).

# Diagramme de corrélation

- L'ordre des orbitales moléculaires est différente dans les deux cas limites. L'ordre des orbitales moléculaires va donc dépendre de la distance interatomique de la molécule.
- Quand on diminue la distance interatomique, on va passer de la limite "atomes séparés" à la limite "atome uni".
- Pour corréler les orbitales moléculaires, il faut utiliser **la règle de non croisement** qui impose que des états de même symétrie (caractère  $u/g$  et valeur de  $\lambda$ ) ne peuvent pas se croiser.
- Ceci revient à "relier" les orbitales de même symétrie les plus basses en énergie. On en déduit un diagramme de corrélation.

# Diagramme de corrélation

