

# Chapitre 6 : Structure électronique d'une molécule à plusieurs électrons

Pascal Parneix<sup>1</sup>

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

December 19, 2018

---

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

# Plan du cours :

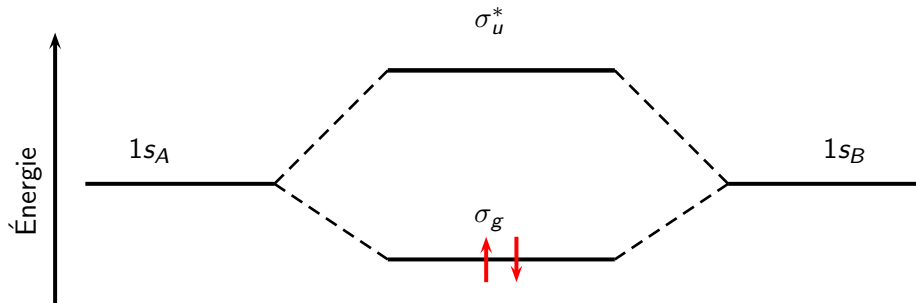
- 1 L'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes
- 2 Structure électronique d'un atome à  $n_e$  électrons
- 3 Calcul des énergies propres pour un atome à  $n_e$  électrons
- 4 Spin-orbite pour un atome à  $n_e$  électrons
- 5 Structure électronique d'une molécule à un seul électron
- 6 **Structure 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

- Dans le cas d'une molécule à plusieurs électrons, l'interaction entre électrons doit maintenant être prise en compte. Partons d'un hamiltonien d'ordre zéro séparable construit comme une somme d'hamiltonien monoélectronique en négligeant l'interaction entre électrons.
- Comme dans le cas des atomes, nous allons effectuer un **remplissage des électrons dans les différentes orbitales moléculaires**, par ordre croissant des énergies mono-électroniques, en tenant compte du **principe d'antisymétrie**.
- Cette dernière contrainte impose un nombre maximal d'électrons dans chaque orbitale moléculaire. Les états moléculaires, comme dans le cas des atomes, s'écriront sous la forme de **déterminants de Slater**.

- Nous avons vu au chapitre précédent qu'un état moléculaire tel que  $\lambda \neq 0$  était doublement dégénéré sans prendre en compte le spin de l'électron. En considérant deux états possibles de spin ( $m_s = \pm 1/2$ ), une telle orbitale moléculaire pourra contenir au maximum 4 électrons. Pour une orbitale  $\sigma$  ( $\lambda = 0$ ), le nombre maximal d'électrons sera par contre égal à 2.
- Prenons l'exemple de la molécule  $H_2$ . Sa configuration électronique fondamentale s'écrit  $(\sigma_g 1s)^2$ . Comme les deux électrons se trouvent sur la même orbitale moléculaire, on parlera d'**électrons équivalents**. Un seul déterminant de Slater est associé à cette configuration :

$$\begin{aligned}
 \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \sigma_1, \sigma_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \sigma_g 1s(\vec{r}_1) \chi_+(\sigma_1) & \sigma_g 1s(\vec{r}_2) \chi_+(\sigma_2) \\ \sigma_g 1s(\vec{r}_1) \chi_-(\sigma_1) & \sigma_g 1s(\vec{r}_2) \chi_-(\sigma_2) \end{vmatrix} \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sigma_g 1s(\vec{r}_1) \sigma_g 1s(\vec{r}_2) \\
 &\times [\chi_+(\sigma_1) \chi_-(\sigma_2) - \chi_+(\sigma_2) \chi_-(\sigma_1)]
 \end{aligned}$$

- Ce déterminant de Slater peut s'écrire sous forme compacte  $(0^+, 0^-)$ .



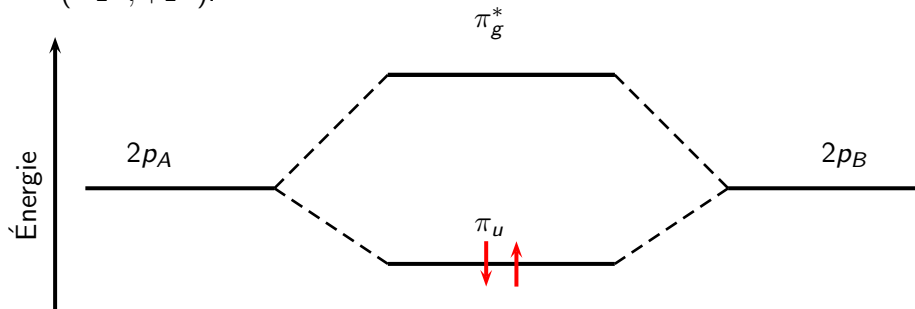
- La configuration électronique fondamentale de  $H_2$  est une configuration électronique à **couche complète**.

- Pour la molécule  $\text{Li}_2$ , on obtient  $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2$ . On aura également un seul déterminant de Slater car les trois orbitales moléculaires sont complètes.
- Si nous considérons maintenant la molécule  $\text{B}_2$ , nous remarquons que la dernière orbitale peuplée ( $\pi_u 2p$ ) n'est pas entièrement remplie car cette orbitale ne contient que 2 électrons.

$$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^2$$

- Cette configuration électronique est donc dégénérée et le nombre d'états moléculaires associé sera égal à  $C_4^2 = 6$ .

- Les déterminants de Slater peuvent s'écrire sous forme compacte  $(-1^+, -1^-)$ ,  $(+1^+, +1^-)$ ,  $(-1^-, +1^-)$ ,  $(-1^+, +1^+)$ ,  $(-1^-, +1^+)$  et  $(-1^+, +1^-)$ .



Écriture équivalente :  $(-1^+, -1^-) = (\pi_{-1}^+, \pi_{-1}^-)$

Autre écriture pour les déterminants de Slater ?

- D'un point de vue général, pour une configuration moléculaire  $(\lambda_{u/g})^x$  tel que  $\lambda \neq 0$ , le nombre d'états moléculaires (ou de déterminants de Slater) sera égale à  $C_4^x$  (avec  $1 \leq x \leq 4$ ).

$$g = 4, 6, 4 \text{ ou } 1$$

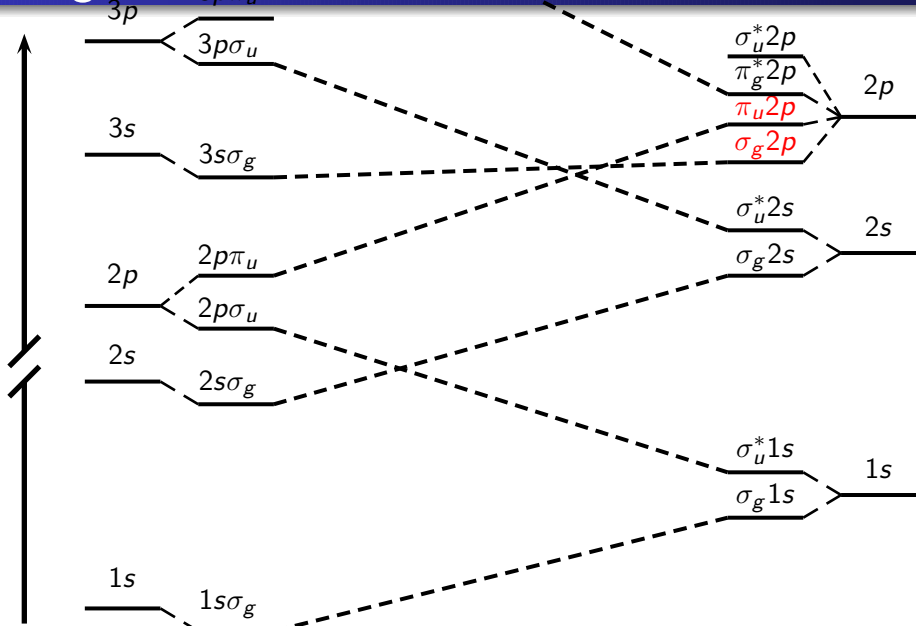
- Les premières configurations électroniques excitées des molécules (de plus basse énergie) seront construites en prenant un électron de la dernière orbitale peuplée vers une orbitale plus haute en énergie.
- Par exemple, une configuration excitée de la molécule  $\text{Li}_2$  pourra être

$$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s) (\sigma_g 2p)$$



Molécule	Configuration électronique fondamentale
H <sub>2</sub>	$(\sigma_g 1s)^2$
Li <sub>2</sub>	$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2$
Be <sub>2</sub>	$[\text{Li}_2] (\sigma_u^* 2s)^2$
B <sub>2</sub>	$[\text{Li}_2] (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^2$
C <sub>2</sub>	$[\text{Li}_2] (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^4$
N <sub>2</sub>	$[\text{Li}_2] (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^4 (\sigma_g 2p)^2$
O <sub>2</sub>	$[\text{Li}_2] (\sigma_u^* 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p)^4 (\pi_g 2p)^2$
F <sub>2</sub>	$[\text{Li}_2] (\sigma_u^* 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p)^4 (\pi_g 2p)^4$
BH	$(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2$
CO	$(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi 2p)^4 (\sigma 2p)^2$
CO <sup>+</sup>	$(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi 2p)^4 (\sigma 2p)$
NO	$(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2p)^2 (\pi 2p)^4 (\pi^* 2p)$
NO <sup>+</sup>	$(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi 2p)^4 (\sigma 2p)^2$

# Diagramme de corrélation



- On peut définir un **critère de stabilité** d'une configuration électronique, basé sur le paramètre empirique  $\chi_s$  défini par :

$$\chi_s = (\mathcal{N} - \mathcal{N}^*)/2 \quad (1)$$

avec  $\mathcal{N}$  et  $\mathcal{N}^*$  le nombre d'électrons sur les orbitales moléculaires liante et anti-liante.

- La configuration moléculaire sera **stable si  $\chi_s > 0$** . Plus ce paramètre prendra une valeur importante, plus la liaison chimique sera forte, c'est-à-dire plus l'énergie de liaison (profondeur du puits de potentiel) sera grande.
- Basé sur ce critère, on voit que la molécule  $\text{H}_2$ , de configuration fondamentale  $(\sigma_g 1s)^2$ , est stable alors que la molécule  $\text{He}_2$ , de configuration fondamentale  $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^2$  n'est pas stable.

# Termes moléculaires

- En négligeant l'interaction entre électrons, une configuration électronique est dégénérée.
- En physique atomique, nous avons vu que la prise en compte de l'interaction électrostatique entre électrons levait partiellement cette dégénérescence pour donner une structure en termes atomiques appelés les termes  $LS$  ou termes Russell-Saunders.
- Nous allons suivre la même idée pour déterminer les termes moléculaires.

- Nous devons nous poser la question des bons nombres quantiques qui pourront caractériser le système moléculaire.
- Comme aucune interaction impliquant le spin des électrons n'a été introduite (hamiltonien non relativiste), l'hamiltonien commutera avec  $\vec{S}^2$  et  $S_z$ .
- Ainsi un terme moléculaire pourra être étiqueté par sa valeur de  $S$ . Comme en physique atomique, on désignera un terme moléculaire par la valeur de la **multiplicité de spin**, égale à  $2S+1$ .
- Comme le système est invariant par rotation autour de l'axe interatomique, l'hamiltonien commutera avec  $L_z = \sum_i l_{i,z}$ . Cependant l'énergie du système dépend de  $|M| = |\sum_i m_i|$ . Un terme moléculaire sera donc étiqueté par  $\Lambda = |M|$ . Quand  $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$  on parlera d'états moléculaires  $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$

- **L'**hamiltonien commute également avec l'opérateur  $\sigma'_V$  de symétrie par rapport au plan (Oyz) contenant l'axe internucléaire. Ainsi le caractère  $+/-$  pourra caractériser un terme moléculaire.
- Cependant, on peut montrer que l'action de l'opérateur  $\sigma'_V$  sur un état  $|\Lambda\rangle$  est telle que  $\sigma'_V |\Lambda\rangle = \pm |-\Lambda\rangle$ . Ainsi seuls les états  $\Sigma$  ( $\Lambda=0$ ) auront un caractère  $+/-$ .
- Finalement, pour une molécule diatomique homonucléaire, l'hamiltonien commutera avec l'opérateur d'inversion et donc le caractère  $u/g$  caractérisera également un terme moléculaire.

- En posant  $\mathcal{N}_u$  le nombre d'électrons sur les orbitales *ungerade*, les termes moléculaires seront *gerade* (resp. *ungerade*) si  $(-1)^{\mathcal{N}_u} = +1$  (resp.  $-1$ ).
- En notation spectroscopique, un terme moléculaire s'écrira alors

$$^{2S+1}\Lambda_{g/u}^{+/-} \text{ si } \Lambda = 0$$

et,

$$^{2S+1}\Lambda_{g/u} \text{ si } \Lambda \neq 0$$

- La dégénérescence d'un terme moléculaire  $^{2S+1}\Lambda_{g/u}$  sera égale à  $1 \times (2S + 1)$  si  $\Lambda=0$  et à  $2 \times (2S + 1)$  si  $\Lambda \neq 0$ .

- Comme pour la détermination des termes atomiques, nous devons **différencier le cas des électrons équivalents et non-équivalents** du fait du principe d'antisymétrisation de la fonction d'onde multi-électronique.
- Tout d'abord, posons nous le problème des termes moléculaires associés à **une orbitale moléculaire complète du type  $\sigma^2, \pi^4, \delta^4, \dots$**
- Dans le cas de la molécule  $H_2$ , nous avons écrit le déterminant de Slater associé à la configuration fondamentale  $(\sigma_g 1s)^2$ . Les deux électrons sont caractérisés par  $m = 0$  donc automatiquement on aura  $\Lambda = |M| = 0$ . Les deux projections de spin doivent être opposées donc automatiquement  $M_S = 0$  donc automatiquement  $S = 0$  (état singulet).

**Cette configuration donnera lieu au terme moléculaire**  
 $^1\Sigma$



- Par rapport à l'opérateur d'inversion, la forme du déterminant de Slater nous montre que la fonction d'onde se met sous la forme d'un produit de deux fonctions spatiales *gerade*.

$$\begin{aligned}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \sigma_1, \sigma_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sigma_g 1s(\vec{r}_1) \sigma_g 1s(\vec{r}_2) \\ &\times [\chi_+(\sigma_1) \chi_-(\sigma_2) - \chi_+(\sigma_2) \chi_-(\sigma_1)]\end{aligned}$$

- Ainsi la fonction d'onde bi-électronique sera automatiquement *gerade*.
- Pour la symétrie par rapport à l'opérateur  $\sigma'_V$ , nous avons vu au chapitre précédent que les orbitales moléculaires  $\sigma$  sont automatiquement symétriques (caractère +).
- Ainsi le produit des deux fonctions d'ondes mono-électroniques  $\sigma$  sera automatiquement symétrique.

- Le terme moléculaire d'une configuration  $(\sigma_g 1s)^2$  complète pour une molécule diatomique homonucléaire sera donc  $^1\Sigma_g^+$ .
- Ce même raisonnement peut être suivi pour les configurations à couche complète du type  $\pi^4, \delta^4 \dots$

**Nombre pair d'électrons  $u$  (0 ou 4)**

- Si la molécule n'est pas homonucléaire, le terme moléculaire sera  $^1\Sigma^+$ , le caractère  $u/g$  n'ayant plus de raison d'être.

- **Déterminons maintenant les termes moléculaires issus d'une configuration possédant des électrons non équivalents.**
- **La plus simple est la configuration  $\sigma\sigma'$  dont la dégénérescence est égale à  $C_2^1 \times C_2^1 (=4)$ . On aura automatiquement des termes tels que  $M = 0$  et donc des états  $\Sigma$ .**
- **Les couples possibles pour les projections de spin individuels sont  $(1/2, 1/2)$ ,  $(1/2, -1/2)$ ,  $(-1/2, 1/2)$  et  $(-1/2, -1/2)$ .**
- **Pour ces 4 couples, on aura respectivement  $M_S=1, 0, 0$  et  $-1$ . Cela va donner lieu à un état singulet ( $S=0$ ) et à un état triplet ( $S=1$ ).**

**On aura deux termes moléculaires  $^1\Sigma$  et  $^3\Sigma$**

- Par rapport aux opérateurs de symétrie, on peut suivre le même raisonnement que celui suivi pour  $H_2$ .
- On en déduit que les termes moléculaires seront  $^1\Sigma_{g/u}^+$  et  $^3\Sigma_{g/u}^+$  pour une molécule homonucléaire ou  $^1\Sigma^+$  et  $^3\Sigma^+$  pour une molécule hétéronucléaire.
- Les termes moléculaires  $^1\Sigma^+$  ou  $^1\Sigma_{g/u}^+$  sont une fois dégénéré ( $M_S=0$ ) alors que  $^3\Sigma^+$  ou  $^3\Sigma_{g/u}^+$  sont triplement dégénérés ( $M_S=0, \pm 1$ ).

- Prenons comme second exemple, la configuration  $\pi\pi'$  dont la dégénérescence est égale à  $C_4^1 \times C_4^1 (=16)$ .
- Comme  $m$  et  $m'$  sont égaux à  $\pm 1$ , on en déduit que les différents couples possibles  $(m, m')$  sont  $(1,1)$ ,  $(1,-1)$ ,  $(-1,1)$  et  $(-1,-1)$  donnant respectivement  $M=2, 0, 0$  et  $-2$ .
- Pour le spin, on trouve deux états de spin différents, à savoir  $S=0$  et  $S=1$ .
- Ainsi, la configuration  $\pi\pi'$  va donner deux fois les termes moléculaires  $^1\Sigma$ ,  $^3\Sigma$  et une fois les termes  $^1\Delta$  et  $^3\Delta$ .

- Pour les deux termes  $^1\Sigma$  (respectivement  $^3\Sigma$ ) on aura un terme  $^1\Sigma^+$  (respectivement  $^3\Sigma^+$ ) et un terme  $^1\Sigma^-$  (respectivement  $^3\Sigma^-$ ).
- Les termes moléculaires  $^1\Delta$  et  $^3\Delta$  sont chacun doublement dégénérés mais ne sont pas symétriques ou antisymétriques par rapport à l'opérateur  $\sigma'_V$ .
- Pour résumer, on trouve  $^1\Sigma^+$  (1),  $^1\Sigma^-$  (1),  $^3\Sigma^+$  (3),  $^3\Sigma^-$  (3),  $^1\Delta$  (2) et  $^3\Delta$  (6), les nombres entre parenthèses correspondant à la dégénérescence.

La somme des dégénérescences est bien égale à 16

- Regardons maintenant la situation pour une configuration à **électrons équivalents**.
- On s'attend, comme en physique atomique, à ce que le nombre de termes moléculaires soit plus faible que pour une configuration à électrons non équivalents du fait du principe de Pauli.
- Prenons la configuration  $\pi^2$  dont la dégénérescence est égale à  $C_4^2$  ( $=6$ ) et dressons le tableau avec les valeurs des nombres quantiques individuels.

$m$	$m'$	$\Lambda$	$m_s$	$m'_s$	$M_S$
1	1	2	1/2	-1/2	0
-1	-1	2	1/2	-1/2	0
1	-1	0	1/2	1/2	1
1	-1	0	1/2	-1/2	0
1	-1	0	-1/2	-1/2	-1
1	-1	0	-1/2	1/2	0

- On remarque que pour les états moléculaires  $\Delta$ , seul l'état singulet est possible.
- Pour les états  $\Sigma$ , on aura un seul état singulet (de symétrie  $+$ ) et un seul état triplet (de symétrie  $-$ ).
- On aura ainsi les termes moléculaires :

$$^1\Delta (2), ^1\Sigma^+ (1) \text{ et } ^3\Sigma^- (3)$$

les nombres entre parenthèses correspondant à la dégénérescence.

**La somme des dégénérescences est bien égale à 6**



- Les termes moléculaires pour différentes configurations à électrons équivalents sont reportées ci-dessous.

Configuration électronique	Termes moléculaires
$\sigma^2$	$^1\Sigma^+$
$\pi^2$	$^1\Sigma^+, ^3\Sigma^-, ^1\Delta$
$\delta^2$	$^1\Sigma^+, ^3\Sigma^-, ^1\Gamma$
$\pi^3$	$^2\Pi$
$\delta^3$	$^2\Delta$
$\pi^4$	$^1\Sigma^+$
$\delta^4$	$^1\Sigma^+$

- Si la molécule est homonucléaire, nous devons préciser le caractère  $u/g$ .
- Pour une configuration à  $x$  électrons équivalents sur une orbitale  $g$ , les termes moléculaires seront, quelle que soit la valeur de  $x$ , *gerade*.
- Pour des électrons sur une orbitale moléculaire  $u$ , le caractère  $g/u$  dépendra de la parité de  $x$ . Si  $x$  est pair (respectivement impair), on aura des termes de symétrie  $g$  (respectivement  $u$ ).
- Pour des configurations à 3 électrons équivalents, le calcul est très rapide en remarquant que cette configuration est le complémentaire d'une configuration à un seul électron. Par exemple, la configuration  $(\pi)^3$  donnera les mêmes termes moléculaires que  $(\pi)$ , c'est-à-dire le terme moléculaire  $^2\Pi$  de dégénérescence égale à  $2 \times 2 (=4)$ .

- Prenons un exemple concret, à savoir la molécule  $\text{Li}_2$ . Sa configuration électronique fondamentale est  $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2$  qui donne le terme moléculaire  $^1\Sigma_g^+$ . Considérons les premières configurations électroniques excitées :
  - $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s) (\sigma_u^* 2s)$  qui donnera  $^1\Sigma_u^+$  et  $^3\Sigma_u^+$ .
  - $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s) (\sigma_g 2p)$  qui donnera  $^1\Sigma_g^+$  et  $^3\Sigma_g^+$ .
  - $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s) (\pi_u 2p)$  qui donnera  $^1\Pi_u$  et  $^3\Pi_u$ .
  - $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s) (\pi_g^* 2p)$  qui donnera  $^1\Pi_g$  et  $^3\Pi_g$ .
- Pour la molécule isoélectronique  $\text{BH}$ , les mêmes configurations électroniques et les mêmes termes moléculaires seront obtenus. Seul le caractère  $g/u$  disparaît car la molécule est hétéronucléaire.

# Nomenclature

- **E**n physique moléculaire, l'état électronique fondamental est noté par la lettre X.
- Les états électroniques excités de même multiplicité que l'état fondamental X sont identifiés par convention par les lettres A, B, C, .. par ordre croissant des énergies.
- **P**our les états de multiplicité différente, on les étiquette par les lettres a, b, c, .. par ordre croissant des énergies.

- **Nous** avons vu qu'une configuration moléculaire va engendrer différents termes moléculaires qui pourront avoir des énergies différentes, du fait de l'interaction entre électrons.
- **Pour** connaître la position en énergie des différents termes moléculaires, il faudrait calculer la valeur moyenne de l'hamiltonien dans chacun des termes moléculaires.
- **Par** exemple, pour la configuration fondamentale  $\pi_g^2$  de  $O_2$ , l'état électronique fondamental sera le terme moléculaire  $^3\Sigma_g^-$ .

- La position en énergie des trois termes moléculaires associés à la configuration fondamentale  $(\pi_g)^2$  de la molécule  $O_2$  est reportée ci-dessous :

