

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

Pascal Parneix¹

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

November 5, 2018

¹pascal.parneix@u-psud.fr

Plan du cours :

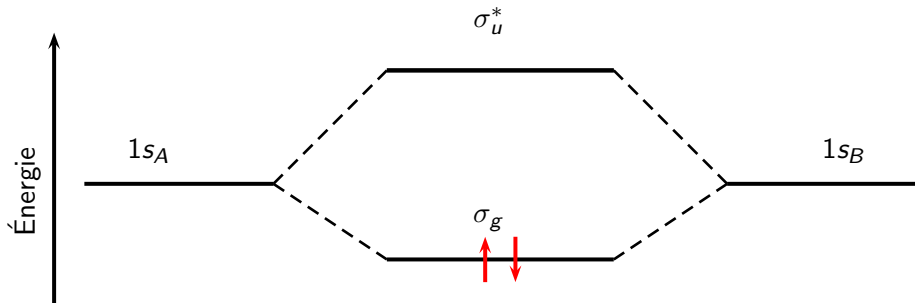
- ❶ L'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes
- ❷ Structure électronique d'un atome à n_e électrons
- ❸ Calcul des énergies propres pour un atome à n_e électrons
- ❹ Spin-orbite pour un atome à n_e électrons
- ❺ Structure électronique d'une molécule à un seul électron
- ❻ **Structure électronique d'une molécule à plusieurs électrons**
- ❼ Interaction d'un atome avec un champ extérieur
- ❽ États stationnaires rovibrationnels d'une molécule
- ❾ 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 σ ($\lambda = 0$), 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 $(0^+, 0^-)$.



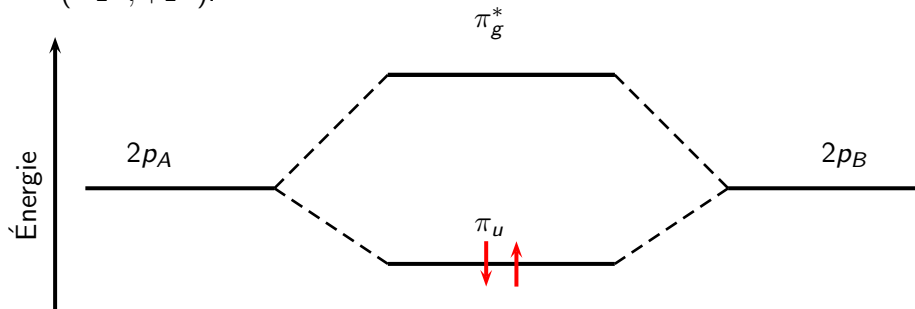
- La configuration électronique fondamentale de H_2 est une configuration électronique à **couche complète**.

- Pour la molécule 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 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 $1 \leq x \leq 4$).

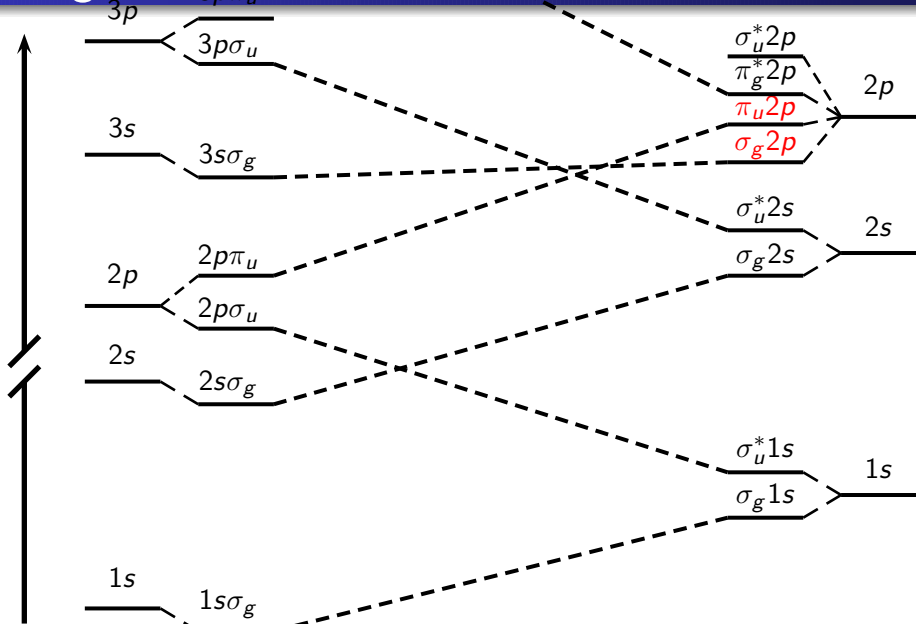
$$g = 4, 6, 4 \text{ ou } 1$$

- 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 Li_2 pourra être

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

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

Diagramme de corrélation



- On peut définir un **critère de stabilité** d'une configuration électronique, basé sur le paramètre empirique χ_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 H_2 , de configuration fondamentale $(\sigma_g 1s)^2$, est stable alors que la molécule 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 σ'_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 σ'_V sur un état $|\Lambda\rangle$ est telle que $\sigma'_V |\Lambda\rangle = \pm |-\Lambda\rangle$. Ainsi seuls les états Σ ($\Lambda=0$) 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 σ'_V , nous avons vu au chapitre précédent que les orbitales moléculaires σ sont automatiquement symétriques (caractère +).
- Ainsi le produit des deux fonctions d'ondes mono-électroniques σ 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 Σ .**
- **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 ± 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 σ'_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 π^2 dont la dégénérescence est égale à C_4^2 ($=6$) et dressons le tableau avec les valeurs des nombres quantiques individuels.

m	m'	Λ	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 Δ , seul l'état singulet est possible.
- Pour les états Σ , 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
σ^2	$^1\Sigma^+$
π^2	$^1\Sigma^+, ^3\Sigma^-, ^1\Delta$
δ^2	$^1\Sigma^+, ^3\Sigma^-, ^1\Gamma$
π^3	$^2\Pi$
δ^3	$^2\Delta$
π^4	$^1\Sigma^+$
δ^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 (π) , 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 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 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 π_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 :

