



Structure électronique des molécules

N. TAVERNIER

1) Les orbitales moléculaires

1) De l'atome à la molécule

a) Position du problème :

La description des niveaux énergétiques électroniques des molécules et/ou des ions polyélectroniques passe par l'analyse de toutes les interactions susceptibles d'y exister.

Les difficultés, déjà rencontrées pour la description des interactions qui lient les n électrons et l'unique noyau du système que constitue l'atome isolé, vont, non seulement persister ici, mais être amplifiées par le fait que l'espèce considérée comporte parfois un nombre N_a très élevé de noyaux atomiques.

Il en résulte que la description de l'énergie potentielle du système, uniquement fonction des interactions électron-électron E-E et électron-noyau E-N dans le cas d'un atome isolé, doit en outre faire intervenir, dans une molécule, des interactions noyau-noyau N-N. Le nombre d'interactions croît très rapidement. Déjà, pour la molécule de dihydrogène, avec deux noyaux et deux électrons, il faut considérer six interactions : 1 E-E , 4 E-N et 1 N-N.

Le traitement complet du problème par la Mécanique quantique, déjà délicat pour un atome, devient quasiment impossible, voire irréaliste, pour une molécule, le nombre de paramètres à considérer augmentant rapidement.

Il faut donc émettre des hypothèses simplificatrices. Dans quelques cas simples, elles permettent d'établir rapidement une expression approchée de la fonction d'onde Ψ suffisante pour décrire correctement les propriétés de la molécule.

1) Les orbitales moléculaires

1) De l'atome à la molécule

b) Les approximations :

La fonction d'onde Ψ dépendant des coordonnées R_i des p noyaux et r_i des q électrons du système, tous les modèles utilisés reposent alors sur l'extension à l'échelle moléculaire des approximations déjà utilisées pour décrire la fonction d'onde de l'atome isolé.

➤ L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer assimile chaque noyau à une charge positive immobile, de sorte que la fonction Ψ est indépendante des coordonnées des noyaux. Les électrons se meuvent dans le champ créé par les noyaux immobiles. Le référentiel d'étude est lié aux noyaux.

1) Les orbitales moléculaires

1) De l'atome à la molécule

➤ L'approximation de Slater

L'approximation de Slater, connue également sous le nom d'approximation orbitale, considère la fonction d'onde électronique globale Ψ comme un produit de fonctions monoélectroniques φ_i , dépendant chacune des coordonnées r_i d'un électron i donné :

$$\Psi = A \cdot \varphi_1(r_1) \cdot \varphi_2(r_2) \dots \varphi_q(r_q)$$

Les fonctions φ_i sont appelées orbitales moléculaires du système. Ce sont des fonctions réelles.

1) Les orbitales moléculaires

1) De l'atome à la molécule

c) Principe de la méthode C.L.O.A. :

La méthode C.L.O.A. repose sur une Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques. Elle considère chaque fonction d'onde moléculaire φ_i comme le résultat d'une combinaison linéaire des fonctions monoélectroniques χ_j des divers atomes de la molécule :

$$\varphi_i = \sum_j c_{ij} \chi_j$$

Les coefficients c_{ij} représentent la contribution respective des diverses orbitales χ_j à l'orbitale moléculaire φ_i . Ce sont nécessairement des nombres réels positifs, négatifs ou nuls.

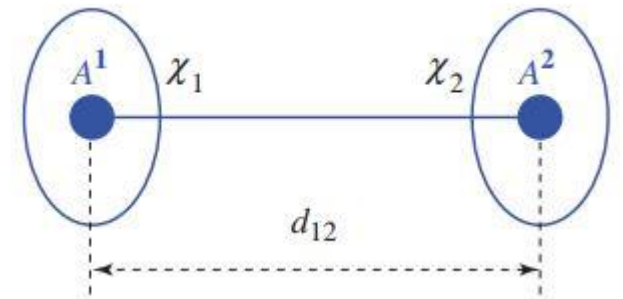
Cette méthode est basée sur le fait que, lorsqu'un électron se trouve au voisinage d'un des atomes de la molécule, l'orbitale moléculaire qui le décrit doit être presque identique à l'orbitale atomique de l'atome considéré. Nous nous limiterons au cas de l'interaction entre deux orbitales atomiques.

1) Les orbitales moléculaires

2) Interaction entre deux O.A. identiques

Soit l'interaction entre deux orbitales atomiques identiques, χ_1 et χ_2 , respectivement portées par deux atomes A^1 et A^2 , de même espèce, distants de d_{12} .

Par définition, ces orbitales atomiques sont des fonctions réelles, ayant même représentation spatiale et même énergie (orbitales 1s ou 2s ou 2p...), mais elles sont centrées en deux points différents de l'espace.



Nous supposons, dans toute cette partie, que le système est constitué par un électron unique gravitant autour de deux noyaux de charge $+Z e$, localisés en A^1 et A^2 . Ces conditions, qui rappellent celles d'un système hydrogénoïde, caractérisent l'ion diatomique $A_2^{(2Z-1)+}$. L'exemple le plus simple est celui de l'ion H_2^+ . Une orbitale moléculaire φ_i décrivant l'électron de ce système s'écrit alors :

$$\varphi_i = c_{i1}\chi_1 + c_{i2}\chi_2$$

1) Les orbitales moléculaires

2) Interaction entre deux O.A. identiques

a) Expression des orbitales moléculaires (OM)

La densité de probabilité de présence D_i d'un électron décrit par cette orbitale est donnée, en un point quelconque de l'espace, par le carré de la fonction d'onde en ce point :

$$D_i = \varphi_i^2 = (c_{i1}\chi_1 + c_{i2}\chi_2)^2 = c_{i1}^2 \cdot \chi_1^2 + c_{i2}^2 \cdot \chi_2^2 + 2c_{i1}c_{i2}\chi_1\chi_2$$

Le premier de ces termes ne prend une valeur importante qu'au voisinage de l'atome A^1 . Il en va de même pour le second en direction de A^2 .

L'intégrale $P_j = \iiint_{\text{espace}} c_{ij}^2 \cdot \chi_j^2 \cdot d^3\tau$ représente alors la probabilité de trouver cet électron près de l'atome j (A^1 ou A^2).

1) Les orbitales moléculaires

2) Interaction entre deux O.A. identiques

Le 3^{ème} terme, $2c_{i1}c_{i2}\chi_1\chi_2$, ne prend une valeur notable que lorsque χ_1 et χ_2 possèdent elles-mêmes des valeurs non négligeables : ceci ne se produit qu'au voisinage immédiat du segment internucléaire $A^1 - A^2$.

De part la symétrie de la molécule homonucléaire A_2 , les atomes A^1 et A^2 jouent des rôles identiques. Il en résulte que l'électron a la même probabilité de se retrouver au voisinage de chacun d'eux. D'où :

$$\iiint_{\text{espace}} c_{i1}^2 \cdot \chi_1^2 \cdot d^3\tau = \iiint_{\text{espace}} c_{i2}^2 \cdot \chi_2^2 \cdot d^3\tau \xrightarrow{\iiint_{\text{espace}} \chi_j^2 \cdot d^3\tau = 1} c_{i1}^2 = c_{i2}^2$$

Comme les fonctions χ_j sont normées. Ce qui implique 2 solutions :

$c_{11} = c_{12}$ ce coefficient sera noté N_+

OU $c_{21} = -c_{22}$ le coef c_{21} sera noté N_-

1) Les orbitales moléculaires

2) Interaction entre deux O.A. identiques

Les coefficients de χ_1 et χ_2 dans les O.M. sont donc soit égaux, soit opposés. Par conséquent, il n'y a que deux façons possibles d'associer deux O.A. pour obtenir deux O.M. Plus généralement :

Le nombre d'orbitales moléculaires décrivant la molécule est toujours égal au nombre d'orbitales atomiques qui interagissent.

Les deux O.M. sont alors de la forme :

$$\begin{aligned}\varphi_+ &= N_+(\chi_1 + \chi_2) \\ \varphi_- &= N_-(\chi_1 - \chi_2)\end{aligned}$$

Chacune d'elles doit respecter la condition de normation. Ainsi, pour φ_+ :

$$\begin{aligned}1 &= \iiint_{\text{espace}} \varphi_+^2 \cdot d^3\tau = \iiint N_+(\chi_1 + \chi_2) \cdot N_+(\chi_1 + \chi_2) \cdot d^3\tau \\ &= N_+^2 \left(\iiint \chi_1^2 \cdot d^3\tau + \iiint \chi_2^2 \cdot d^3\tau + 2 \iiint \chi_1 \cdot \chi_2 \cdot d^3\tau \right)\end{aligned}$$

1) Les orbitales moléculaires

2) Interaction entre deux O.A. identiques

L'intégrale du produit de deux O.A. χ_1 et χ_2 est appelée intégrale de recouvrement ; elle est notée S :

$$S = \iiint_{\text{espace}} \chi_1 \cdot \chi_2 d^3\tau$$

Lorsqu'elle est nulle, les O.A. sont dites orthogonales. Lorsqu'elle est égale à 1, les O.A. sont confondues (même centre : A^1 confondu avec A^2). Ainsi :

$$0 \leq S < 1$$

On a donc :

$$1 = N_+^2(1 + 1 + 2S) \Leftrightarrow N_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S)}}$$

Les deux O.M. de la molécule homonucléaire ont alors pour expressions analytiques :

$$\varphi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S)}}(\chi_1 + \chi_2) \quad \text{et} \quad \varphi_- = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S)}}(\chi_1 - \chi_2)$$

1) Les orbitales moléculaires

2) Interaction entre deux O.A. identiques

b) Propriétés des OM

Une première propriété importante des deux orbitales moléculaires φ_+ et φ_- tient à leur symétrie. La permutation des noyaux A^1 et A^2 , dont l'effet est d'inverser la direction de l'axe internucléaire, aboutit, en effet, à des expressions comparables à celles obtenues auparavant.

$$\varphi'_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\chi_2 + \chi_1) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\chi_2 + \chi_1) = \varphi_+$$
$$\varphi'_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\chi_2 - \chi_1) = -\frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\chi_1 - \chi_2) = -\varphi_-$$

Ainsi, la fonction φ_+ , qui reste inchangée dans l'opération, est une fonction symétrique. L'inversion de signe de la fonction φ_- indique, en revanche, que celle-ci est antisymétrique.

1) Les orbitales moléculaires

2) Interaction entre deux O.A. identiques

Une autre propriété importante de ces deux orbitales moléculaires φ_+ et φ_- s'obtient en calculant leur intégrale de recouvrement I :

$$\begin{aligned} I &= \iiint_{\text{espace}} \varphi_+ \cdot \varphi_- \cdot d^3\tau = \iiint \left(\frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \cdot (\chi_1 + \chi_2) \right) \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} \cdot (\chi_1 - \chi_2) \right) \cdot d^3\tau \\ &= \frac{1}{2\sqrt{1-S^2}} \left(\iiint \chi_1^2 \cdot d^3\tau + \iiint \chi_1 \cdot \chi_2 \cdot d^3\tau - \iiint \chi_2 \cdot \chi_1 \cdot d^3\tau - \iiint \chi_2^2 \cdot d^3\tau \right) \\ &= \frac{1}{2\sqrt{1-S^2}} (1 + S - S - 1) = 0 \end{aligned}$$

Les deux O.M. φ_+ et φ_- ne se recouvrent pas : elles sont orthogonales.

2) Espèces diatomiques homonucléaires (1^{ère} période)

1) Orbitales moléculaires de l'ion diatomique H_2^+

À titre d'exemple de système à deux noyaux et un électron, nous allons considérer le cas de l'ion diatomique H_2^+ .

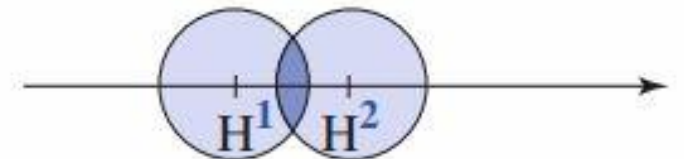
a) Représentation des OM

Le système est alors constitué de deux protons H^1 et H^2 , placés respectivement aux positions A^1 et A^2 , et d'un électron. Les orbitales atomiques χ_1 et χ_2 en interaction sont les orbitales 1s qui décriraient l'électron autour de H^1 ou de H^2 :

$$\chi_1 = 1s_1 \text{ et } \chi_2 = 1s_2$$

Les orbitales moléculaires qui caractérisent l'ion H_2^+ s'écrivent donc :

$$\varphi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(1s_1 + 1s_2) \text{ et } \varphi_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(1s_1 - 1s_2)$$



2) Espèces diatomiques homonucléaires (1^{ère} période)

1) Orbitales moléculaires de l'ion diatomique H_2^+

b) Densité de probabilité de présence

La densité de probabilité de présence D des électrons, au sein des O.M. φ_+ et φ_- , découle des expressions analytiques de celles-ci. En un point quelconque de l'espace, elles s'écrivent :

$$D_+ = \left(\frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \cdot (1s_1 + 1s_2) \right)^2 = \frac{1}{2(1+S)} \cdot (1s_1^2 + 1s_2^2 + 2 \cdot 1s_1 \cdot 1s_2)$$

$$D_- = \left(\frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (1s_1 - 1s_2) \right)^2 = \frac{1}{2(1-S)} \cdot (1s_1^2 + 1s_2^2 - 2 \cdot 1s_1 \cdot 1s_2)$$

Hormis le coefficient de normation, ces deux densités de probabilité diffèrent par un aspect important, celui du signe du produit $1s_1 \cdot 1s_2$:

2) Espèces diatomiques homonucléaires (1^{ère} période)

1) Orbitales moléculaires de l'ion diatomique H_2^+

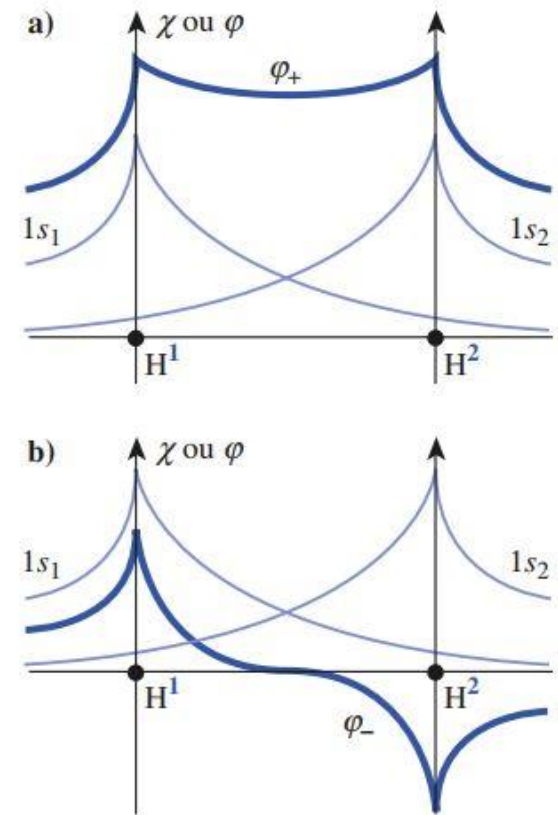
- Étant positif pour D_+ , il provoque un **accroissement de la densité de probabilité de présence de l'électron dans la zone internucléaire**. La liaison est alors assurée par la densité électronique internucléaire élevée, d'où le nom d'**orbitale moléculaire liante** donnée à l'orbitale moléculaire φ_+ .
- À l'inverse, une **diminution de la densité de probabilité de présence** se produit pour l'orbitale nucléaire φ_- . La probabilité de trouver l'électron entre les deux noyaux est alors très faible. L'O.M. φ_- est donc définie comme **orbitale moléculaire antiliante**.

Avec une expression analytique de la forme $A \cdot \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$ pour une orbitale

$1s$ (cf. chap. 9), les densités électroniques D_+ et D_- font toutes deux intervenir trois termes qui décroissent exponentiellement en fonction des distances r_1 de l'électron à l'atome H^1 pour le premier, r_2 à l'atome H^2 pour le deuxième,

de la somme $(r_1 + r_2)$ pour le troisième, avec respectivement $1s_i^2 = A^2 \cdot \exp\left(-\frac{2r_i}{a_0}\right)$

et $1s_1 \cdot 1s_2 = A^2 \cdot \exp\left(-\frac{r_1 + r_2}{a_0}\right)$.



Doc. 4 Représentation, dans un plan contenant l'axe internucléaire H^1-H^2 , des orbitales $1s_1$ et $1s_2$ ($1s = A \cdot \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$) et des orbitales moléculaires de l'ion diatomique H_2^+ :
a) φ_+ ;
b) φ_- .

2) Espèces diatomiques homonucléaires (1^{ère} période)

1) Orbitales moléculaires de l'ion diatomique H_2^+

Si la symétrie sphérique de l'orbitale 1s perdure pour les deux premiers termes, il n'en n'est plus de même pour le troisième. Celui-ci présente la particularité de rester constant tout au long du segment internucléaire $H^1 - H^2$, la somme $r_1 + r_2$ étant alors égale à la distance internucléaire d_{12} . Il en résulte un maximum pour la densité de probabilité D_+ et un minimum pour la densité D_- , sur ce segment internucléaire.

c) Surfaces d'isodensité électronique

Dans l'orbitale liante φ_+ , les valeurs des fonctions $1s_1$ et $1s_2$ s'ajoutent en tout point, puisqu'elles sont toutes deux de signe positif. La valeur de leur somme est donc obligatoirement positive.

Son évaluation est relativement simple en dehors de la zone internucléaire. En effet, en un point proche de H^1 et loin de H^2 , la valeur de $1s_2$ est négligeable devant celle de $1s_1$, de sorte que la valeur résultante est donc sensiblement celle de $1s_1$. La fonction d'onde φ_+ sera donc sensiblement identique à l'O.A. $1s_1$.

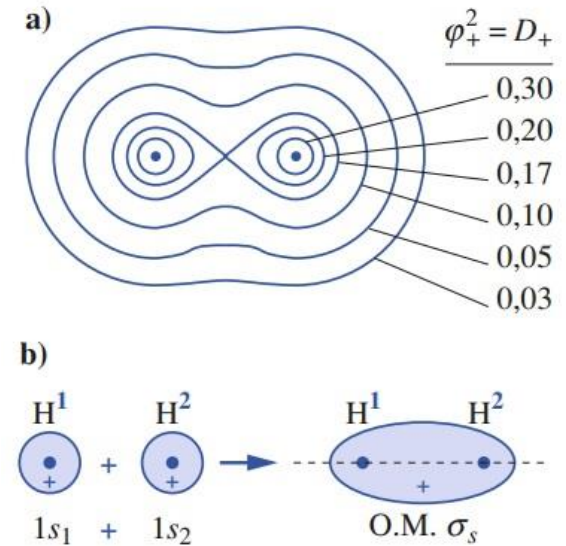
2) Espèces diatomiques homonucléaires (1^{ère} période)

1) Orbitales moléculaires de l'ion diatomique H_2^+

Le problème est plus complexe entre les noyaux, les deux valeurs des deux fonctions étant du même ordre : leur résultante dépend alors fortement des positions relatives de l'électron et des noyaux.

L'O.M. liante ainsi schématisée présente une symétrie de révolution autour de l'axe internucléaire $H^1 - H^2$, caractère qui la fait dénommer orbitale sigma et noter σ . Afin de rappeler la nature des O.A. qui la constituent, elle porte souvent en indice le symbole orbitalaire de celles-ci.

L'orbitale moléculaire liante φ_+ de l'ion diatomique H_2^+ est l'orbitale σ_s .



Orbitale moléculaire liante σ_s de l'ion diatomique H_2^+ :
a) lignes d'isodensité électronique ;
b) représentation schématisée ; la couleur indique que la fonction d'onde est positive.

2) Espèces diatomiques homonucléaires (1^{ère} période)

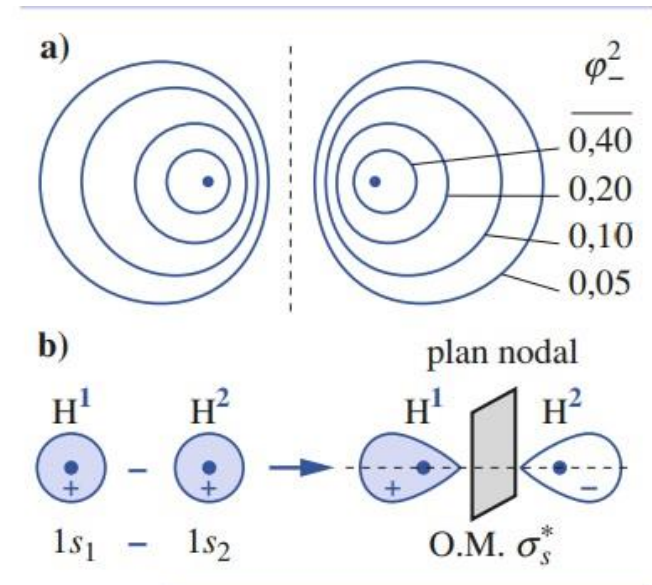
1) Orbitales moléculaires de l'ion diatomique H_2^+

À l'inverse, la fonction φ_- se caractérise par une soustraction des valeurs des fonctions $1s_1$ et $1s_2$. Le signe de l'O.M. φ_- va donc dépendre de la contribution relative de celles-ci : il sera donc positif au voisinage de l'atome H^1 et négatif près de l'atome H^2 .

Le plan médiateur du segment H^1-H^2 constitue une surface sur laquelle la fonction φ_- est nulle ; ce plan est donc un plan nodal : la densité de probabilité de présence de l'électron y est nulle. L'existence d'un plan nodal perpendiculaire au segment internucléaire est caractéristique des O.M. antiliantes.

La représentation des surfaces d'isodensité électronique correspondantes montre que l'O.M. antiliante possède, elle aussi, une symétrie de révolution passant par l'axe internucléaire. C'est encore une orbitale σ . Elle est alors représentée par σ^* .

L'orbitale moléculaire antiliante φ_- de l'ion diatomique H_2^+ est l'orbitale σ_s^* .



Orbitale moléculaire antiliante σ_s^* de l'ion diatomique H_2^+ :
a) lignes d'isodensité électronique.
b) représentation schématique ; la partie positive de la fonction d'onde est schématisée par une surface colorée, la partie négative restant sur fond blanc.

2) Espèces diatomiques homonucléaires (1^{ère} période)

1) Orbitales moléculaires de l'ion diatomique H_2^+

d) Energie des niveaux liants et antiliants

L'énergie des niveaux E_+ et E_- correspondant respectivement aux fonctions d'ondes liante $\varphi_+ = \sigma_s$ et antiliante $\varphi_- = \sigma_s^*$, résultant de la combinaison linéaire d'orbitales atomiques, peut alors être déterminée.

Des calculs de mécanique quantique, qui ne figurent pas au programme de première année, conduisent aux expressions suivantes :

$$E_\sigma = \frac{E_H + \beta_{12}}{1 + S} \quad , \text{ soit} \quad E_\sigma = E_H + \frac{\beta_{12} - S \cdot E_H}{1 + S}$$
$$E_{\sigma^*} = \frac{E_H - \beta_{12}}{1 - S} \quad , \text{ soit} \quad E_{\sigma^*} = E_H - \frac{\beta_{12} - S \cdot E_H}{1 - S}$$

2) Espèces diatomiques homonucléaires (1^{ère} période)

1) Orbitales moléculaires de l'ion diatomique H_2^+

Dans ces expressions :

- E_H représente l'énergie de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental ;
- β_{12} est appelée **intégrale d'échange des électrons** ; c'est une **grandeur négative qui traduit l'importance de la stabilisation de la paire électronique** dans la direction de l'espace considérée ;
- S est l'intégrale de recouvrement des deux O.A.

Alors que les quantités $(1 + S)$ et $(1 - S)$ sont positives, la différence $(\beta_{12} - S \cdot E_H)$ s'avère toujours négative^(*). Les variations d'énergie engendrées par les combinaisons liante et antiliante des deux orbitales $1s_H$ sont alors :

$$\Delta E_{\sigma} = E_{\sigma} - E_H = \frac{\beta_{12} - S \cdot E_H}{1 + S} < 0$$

$$\Delta E_{\sigma^*} = E_{\sigma^*} - E_H = - \frac{\beta_{12} - S \cdot E_H}{1 - S} > 0$$

2) Espèces diatomiques homonucléaires (1^{ère} période)

1) Orbitales moléculaires de l'ion diatomique H_2^+

La valeur négative de ΔE_σ montre que l'orbitale moléculaire σ_s est stabilisée par rapport aux deux O.A. qui la composent. En revanche, la valeur positive ΔE_{σ^*} traduit la *déstabilisation* énergétique de l'orbitale σ_s^* vis-à-vis de ces O.A.

L'orbitale moléculaire liante σ_s décrit donc l'état fondamental de l'ion diatomique H_2^+ . L'orbitale moléculaire antiliante σ_s^* décrit l'état excité de l'ion H_2^+ .

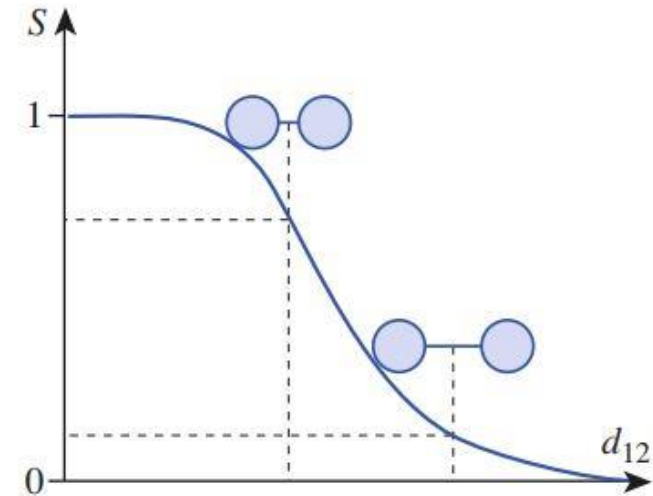
Les expressions mêmes de ΔE_σ et de ΔE_{σ^*} montrent que les variations d'énergie, entre O.A. initiales et O.M. auxquelles elles donnent naissance, sont d'autant plus importantes que l'intégrale de recouvrement, S , augmente. Les deux fractions, qui apparaissent dans ces expressions, ayant même numérateur, la plus grande, en valeur absolue, est donc celle qui a le plus petit dénominateur : la **déstabilisation de l'O.M. σ_s^* est donc plus importante que la stabilisation de l'O.M. σ_s .**

2) Espèces diatomiques homonucléaires (1^{ère} période)

1) Orbitales moléculaires de l'ion diatomique H_2^+

De manière générale : la constitution d'orbitales moléculaires, à partir d'une paire d'O.A., conduit à des niveaux d'énergie orbitaire différents de ceux des O.A. par stabilisation de l'orbitale liante et déstabilisation de l'orbitale antiliante.

Les niveaux d'énergie des O.M. dépendent du niveau initial des O.A. au travers d'équations qui font intervenir l'intégrale de recouvrement S de ces dernières. S décroît logiquement, en fonction de la distance internucléaire d_{12} , de 1, cas hypothétique où les O.A. seraient confondues, à 0, situation où les O.A. sont infiniment éloignées l'une de l'autre.



Doc. 9 Variation de l'intégrale de recouvrement S des O.A. χ_1 et χ_2 en fonction de la distance internucléaire d_{12} .

2) Espèces diatomiques homonucléaires (1^{ère} période)

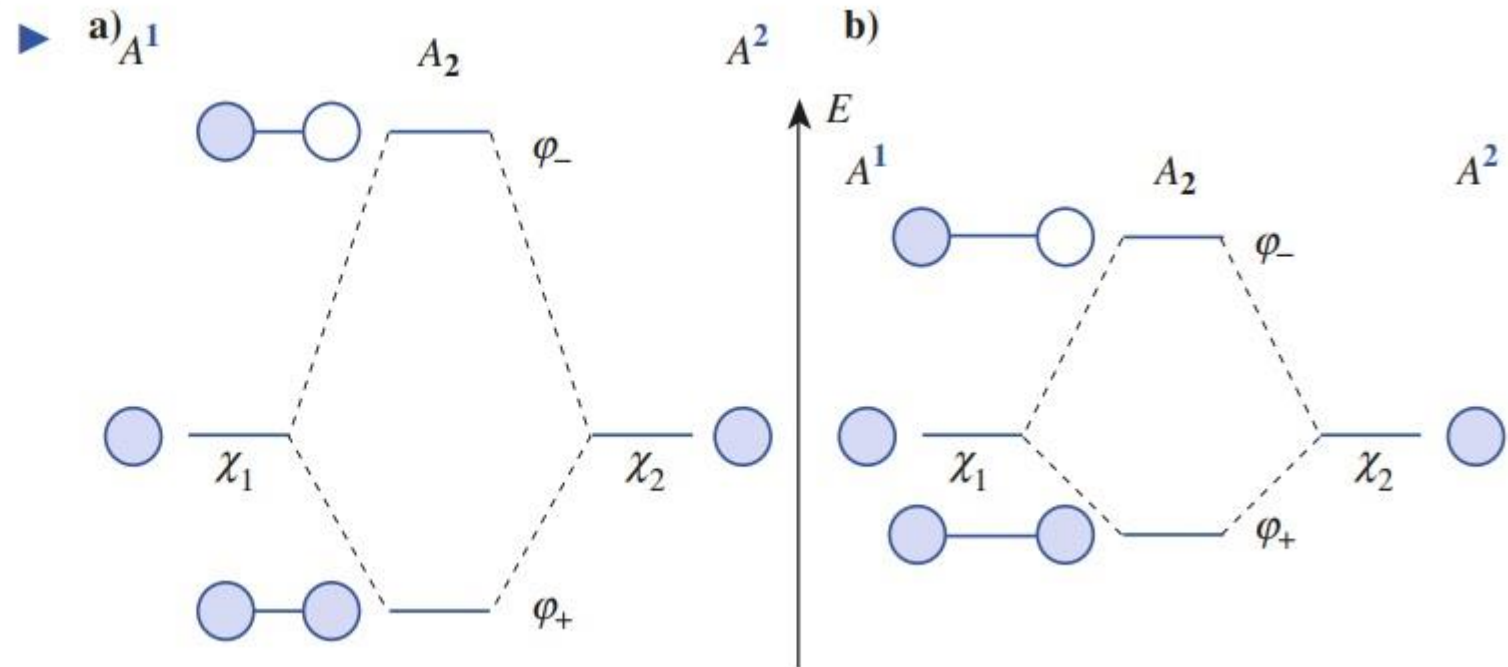
1) Orbitales moléculaires de l'ion diatomique H_2^+

Il est alors possible d'établir un diagramme de corrélation énergétique qui associe les niveaux d'énergie orbitale de l'édifice diatomique (ils sont placés au centre du schéma) aux niveaux d'énergie des O.A. des atomes (à gauche et à droite). Les niveaux des O.M. sont conventionnellement corrélés aux niveaux des O.A. qui leur ont donné naissance, par le biais de traits pointillés.

Niveaux énergétiques et représentation schématique des O.M. φ_+ et φ_- constituées à partir des O.A. χ_1 et χ_2 :

a) recouvrement fort ;
b) recouvrement faible.

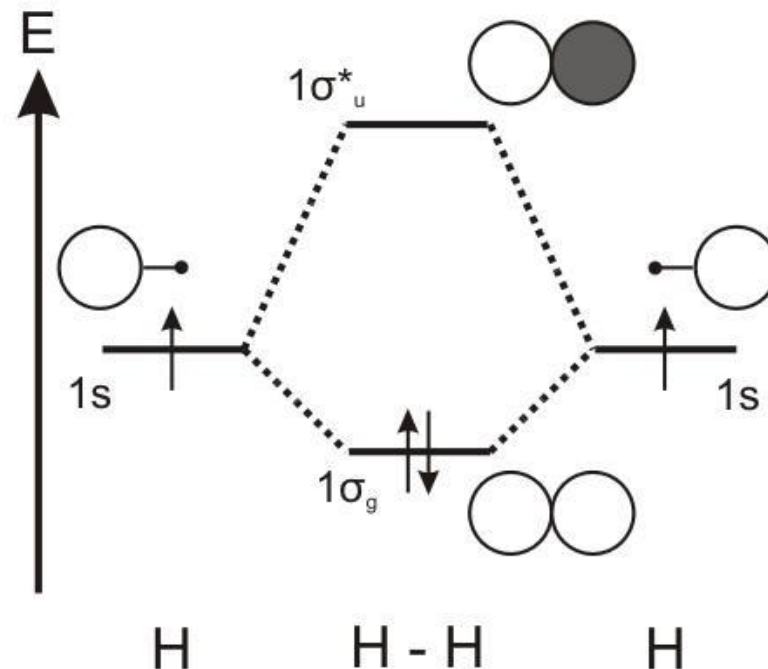
Les lignes en pointillés rappellent que les niveaux d'énergie des O.M. sont ceux de fonctions obtenues par combinaison linéaire des O.A. dont sont représentés les niveaux d'énergie.



2) Espèces diatomiques homonucléaires (1^{ère} période)

1) Orbitales moléculaires de l'ion diatomique H_2^+

Conventionnellement, une O.M. est représentée à partir des O.A. qui la constituent. La couleur, ou l'absence de couleur, renseigne sur le signe de la fonction. La taille de l'O.A. est en rapport avec la valeur du coefficient C_{ij} de l'O.A. j dans la combinaison linéaire exprimant l'O.M. φ_i .



2) Espèces diatomiques homonucléaires (1^{ère} période)

2) Edifices diatomiques homonucléaires

Envisageons les molécules H_2 et He_2 . Les conclusions auxquelles conduit la méthode C.L.O.A. pour l'ion H_2^+ peuvent être directement utilisées ici, puisque les seules O.A. disponibles pour ces systèmes sont encore des orbitales $1s$. Il y aura toujours formation potentielle d'une O.M. liante de type σ_s et de son homologue antiliante σ_s^* .

La configuration électronique d'un édifice polyatomique dans son état fondamental est établie en occupant, avec les électrons de valence de l'édifice, les O.M. de niveaux d'énergie les plus bas afin d'obtenir l'état énergétique le plus stable. Le remplissage des O.M. se fait en respectant le principe de Pauli et la règle de Hund.

La configuration électronique moléculaire qui en résulte caractérise l'espèce diatomique considérée dans son état fondamental et permet d'en prévoir certaines propriétés physiques (magnétisme, stabilité) ou chimiques (rédox).

Une notion importante doit être introduite : l'indice de liaison / aussi appelé ordre de liaison :

2) Espèces diatomiques homonucléaires (1^{ère} période)

2) Edifices diatomiques homonucléaires

L'indice de liaison se définit comme la demi-différence entre les sommes $\sum N$ et $\sum N^*$ du nombre d'électrons peuplant respectivement les niveaux liants et antiliants :

$$I = \frac{1}{2} \left(\sum N - \sum N^* \right)$$

La valeur de l'indice de liaison I indique le nombre de liaisons que possède la molécule.

Exemples : Ion diatomique H_2^+

Cet ion ne comporte qu'un seul électron qui est nécessairement non apparié, d'où le caractère paramagnétique de l'espèce. L'électron occupe le niveau d'énergie le plus bas, pour donner à l'ion H_2^+ la configuration moléculaire : σ_s^1 .

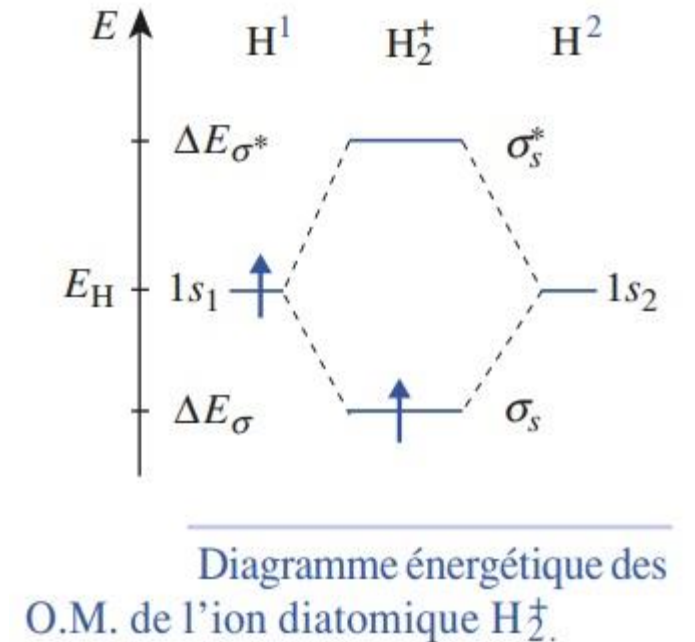
2) Espèces diatomiques homonucléaires (1^{ère} période)

2) Edifices diatomiques homonucléaires

D'où un indice de liaison de :

$$I(H_2^+) = \frac{1}{2}(1 - 0) = 0,5$$

soit l'équivalent de 0,5 liaison σ . Il est difficile de donner une représentation de cette demi-liaison. La distance d'équilibre H–H vaut ici : $d_e = 106$ pm. L'existence de l'ion H_2^+ s'explique par un bilan énergétique favorable par rapport à l'ensemble formé par un atome d'hydrogène H et un proton H^+ .



La molécule H_2 :

Chacun des deux atomes d'hydrogène possède, dans son état fondamental, un électron qui occupe l'O.A. $1s_H$. Les deux électrons de la molécule de dihydrogène H_2 vont se placer par ordre d'énergie croissant dans les O.M.

2) Espèces diatomiques homonucléaires (1^{ère} période)

2) Edifices diatomiques homonucléaires

Ils occupent donc le niveau liant σ_s , pour aboutir à la configuration σ_s^2 dans laquelle ils sont appariés, propriété que confirme le caractère diamagnétique de la molécule de dihydrogène. Le niveau σ_s étant plus bas que les niveaux $1s_H$ individuels ; la molécule est donc plus stable que le système initial que constituaient les deux atomes d'hydrogène isolés.

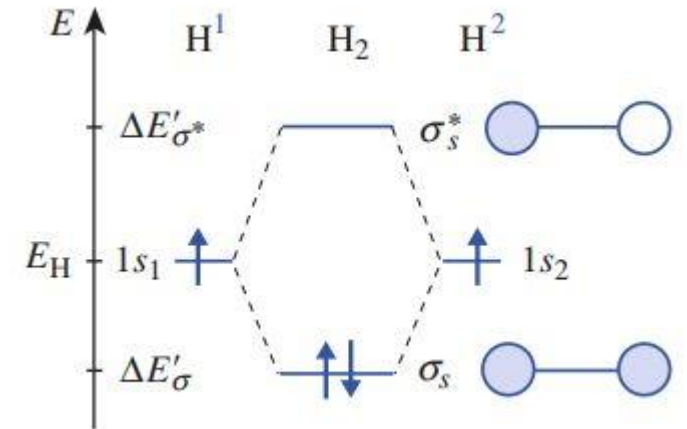
L'indice de liaison vaut : $I(H_2) = \frac{1}{2}(2 - 0) = 1$

Il y a formation d'une liaison simple entre les deux atomes. Celle-ci est de type σ , puisque les deux électrons sont décrits par une O.M. σ_s .

La molécule He_2 :

Avec deux électrons par atome, la molécule He_2 aurait 4 électrons. Le remplissage des niveaux d'énergie des O.M. conduit à la configuration $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2}$. L'indice de liaison vaut :

$$I(He_2) = \frac{1}{2}(2 - 2) = 0$$

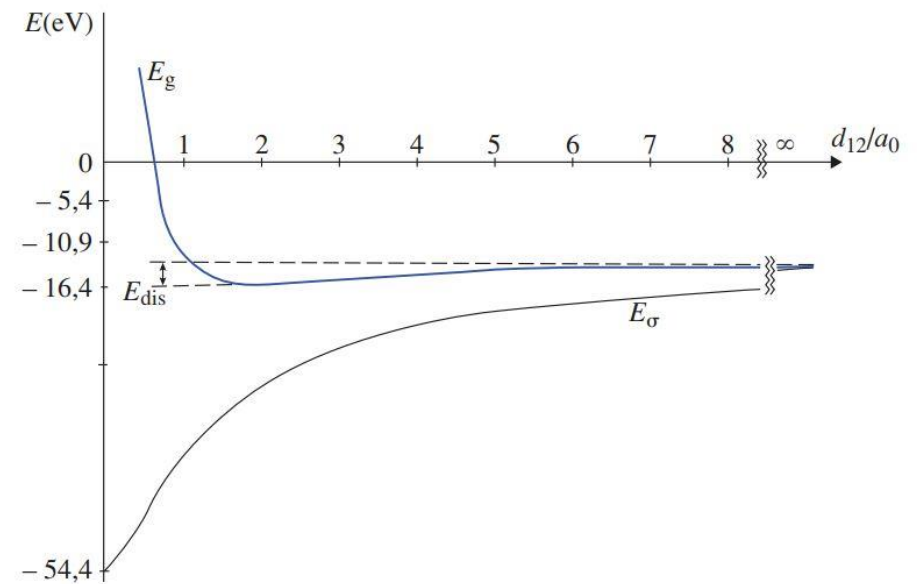


2) Espèces diatomiques homonucléaires (1^{ère} période)

2) Edifices diatomiques homonucléaires

Le bilan énergétique de l'interaction est alors égal à $2 \Delta E_{\sigma} + 2 \Delta E_{\sigma^*}$. Il est positif puisque : $\Delta E_{\sigma} < 0 < \Delta E_{\sigma^*}$ et $|\Delta E_{\sigma}| < |\Delta E_{\sigma^*}|$. La molécule He_2 serait moins stable que l'ensemble formé par les deux atomes d'hélium. La méthode C.L.O.A. confirme donc bien l'**inexistence de la molécule He_2** , justifiant le fait que l'hélium est un corps monoatomique.

L'existence du minimum de l'énergie globale de l'édifice n'est donc pas due à un minimum de l'énergie électronique, mais à un compromis entre la répulsion entre les deux noyaux et la stabilisation électronique. Cette courbe présente un minimum pour $d_{12} = 106 \text{ pm} \approx 2 a_0$. L'énergie correspondante $E_{g,\text{min}}$ est égale à $-16,4 \text{ eV}$. Nous pouvons en déduire l'énergie de dissociation : $E_{\text{dis}} = E_{1s} - E_{g,\text{min}} = 2,8 \text{ eV} = 2,7 \cdot 10^2 \text{ kJ. mol}^{-1}$, valeur en accord avec la valeur expérimentale.



Doc. 14 Évolution de l'énergie globale E_g et de l'énergie électronique E_{σ} de l'ion H_2^+ dans son état fondamental en fonction de d_{12}/a_0 (d_{12} étant la distance qui sépare les deux noyaux d'hydrogène et a_0 étant le rayon de Bohr).

3) Espèces de la 2^{ème} période

1) Règles de construction des diagrammes d'O.M.

L'axe internucléaire A^1-A^2 est pris comme axe Oz, son sens positif étant orienté de A^1 vers A^2 . Les autres axes du repère cartésien lié au référentiel des noyaux s'en déduisent.

Cinq règles sont nécessaires lors de l'établissement, à partir des O.A. de valence, des diagrammes d'orbitales moléculaires étudiés ici :

Règle 1 : Les O.A. qui interagissent doivent conduire à un recouvrement maximum ; cela implique qu'elles doivent avoir la même symétrie par rapport aux éléments de symétrie de la molécule.

Règle 2 : Les O.A. qui interagissent doivent avoir des énergies comparables $\Delta E \leq 15 \text{ eV}$

Règle 3 : Le nombre d'O.M. formé est toujours égal au nombre d'O.A. qui interagissent.

Règle 4 : La déstabilisation d'une O.M. antiliante est supérieure à la stabilisation de l'O.M. liante associée.

Règle 5 : La position relative des O.M. dépend des énergies des O.A. de départ.

3) Espèces de la 2^{ème} période

2) Interactions entre O.A.

L'existence des orbitales 2p conduit à envisager d'autres interactions lors de la recherche des O.M. possibles entre les deux atomes. En plus des interactions 2s – 2s, il faudra en effet considérer les interactions 2p–2p et 2s–2p.

a) Interactions 2s – 2s :

Les orbitales ns ayant la symétrie sphérique, leurs combinaisons ont la symétrie de révolution autour de l'axe internucléaire : les deux O.A. $2s_1$ et $2s_2$ conduisent donc à la formation de deux O.M. de type σ , une O.M. liante σ_s et une O.M. antiliante σ_s^* :

$$\sigma_s = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(2s_1 + 2s_2) \quad \sigma_s^* = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(2s_1 - 2s_2)$$

3) Espèces de la 2^{ème} période

2) Interactions entre O.A.

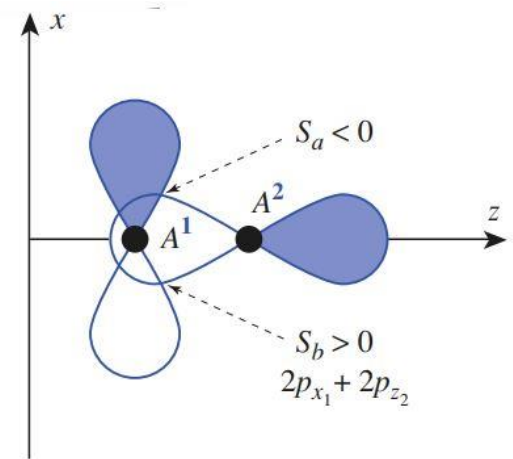
b) Interactions 2p – 2p :

À l'inverse des orbitales ns , les orbitales np présentent une direction privilégiée : il faut donc étudier les différents recouvrements possibles.

Une interaction, telle que celle qui associe les orbitales $2p_x$ de A^1 et $2p_z$ de A^2 et qui peut s'exprimer par l'écriture simplificatrice $2p_{x_1} + 2p_{z_2}$, met en jeu des O.A. orthogonales : elles ne se recouvrent pas.

- Orbitales axiales

Les orbitales $2p_{z_i}$ ($2p_{z_1}$ pour A^1 , $2p_{z_2}$ pour A^2) sont portées par l'axe de la molécule.

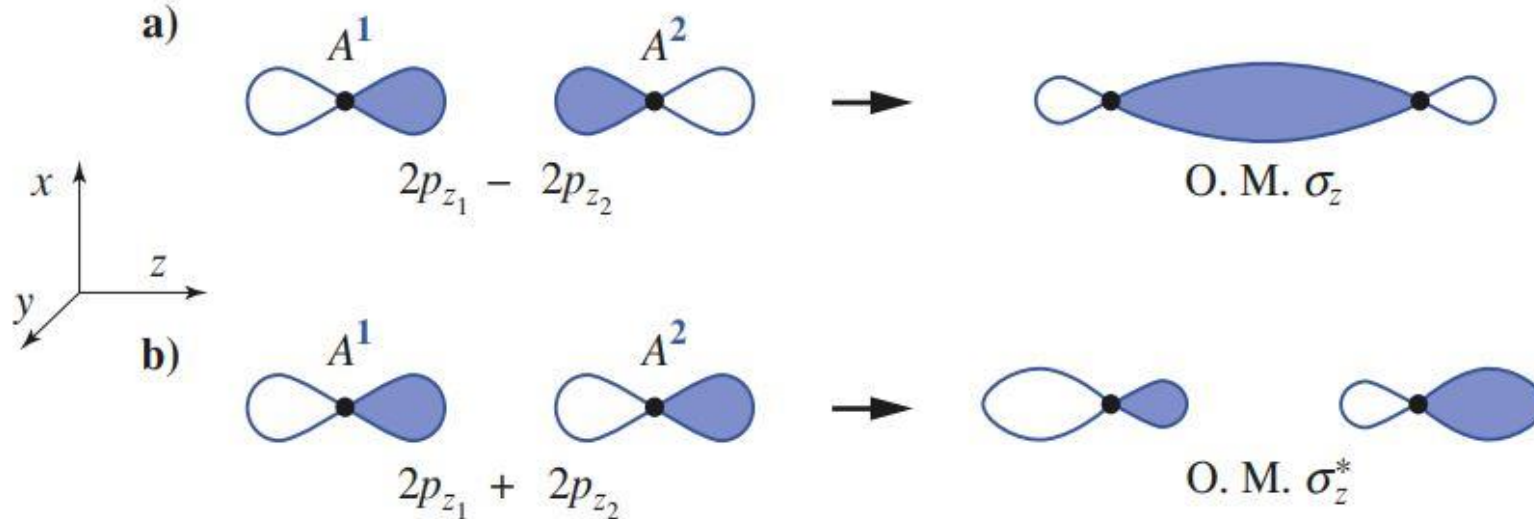


Doc. 15 $S_a = -S_b$: la combinaison de deux orbitales orthogonales conduit à un recouvrement nul $S = \Sigma(S_a + S_b) = 0$. On dit qu'elles ne se recouvrent pas.

3) Espèces de la 2^{ème} période

2) Interactions entre O.A.

Par recouvrement, elles donnent des orbitales moléculaires présentant une symétrie de révolution axiale, donc de type σ , liante pour la combinaison $2p_{z_1} - 2p_{z_2}$ antiliante pour la combinaison $2p_{z_1} + 2p_{z_2}$. Le recouvrement de ces orbitales est dit axial.



- Orbitales orthogonales à l'axe internucléaire

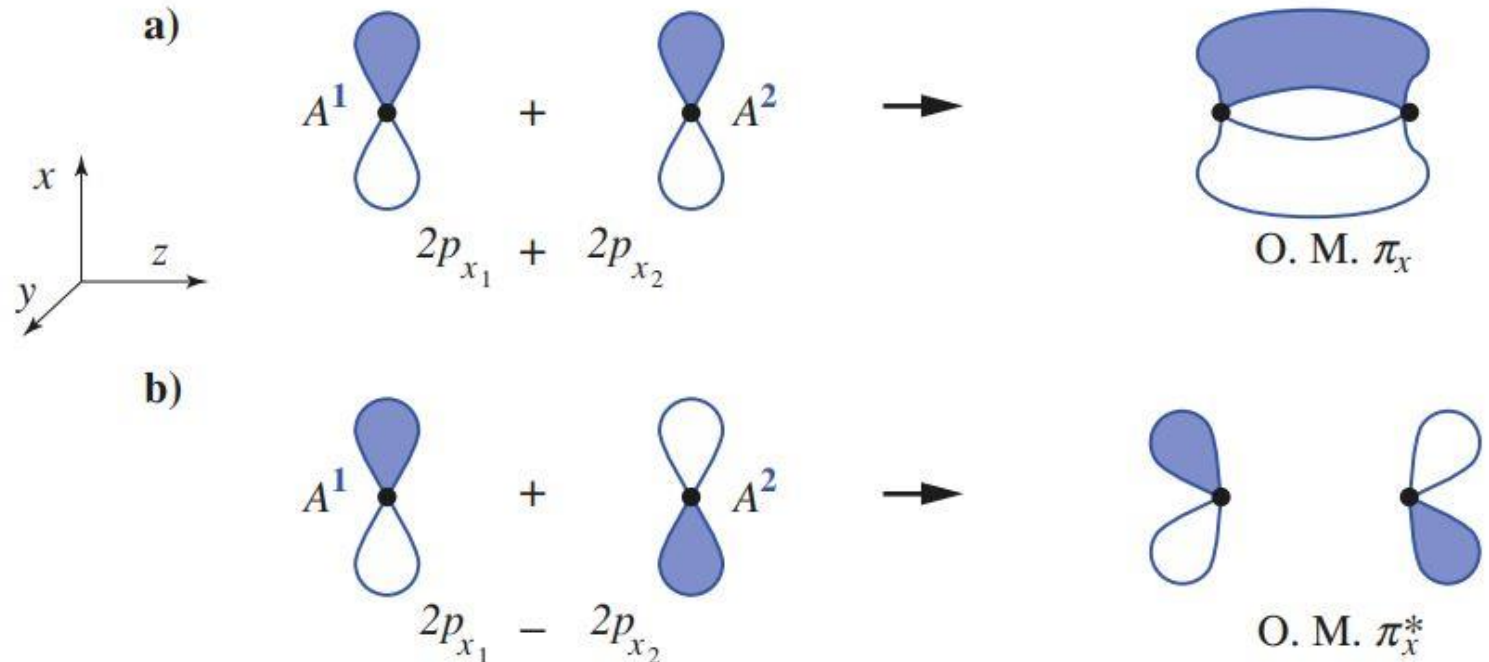
Les orbitales $2p_{x_i}$, respectivement $2p_{y_i}$, orthogonales à l'axe de la liaison, conduisent à des orbitales moléculaires antisymétriques par rapport à un plan nodal contenant le segment internucléaire. Ces O.M. sont appelées orbitales π .

3) Espèces de la 2^{ème} période

2) Interactions entre O.A.

Les fonctions somme ($2p_{x_1} + 2p_{x_2}$ ou $2p_{y_1} + 2p_{y_2}$) provoquent un accroissement de la densité de probabilité de présence de l'électron dans le domaine internucléaire mais ici pas sur le segment A^1A^2 ; c'est une propriété caractéristique d'une fonction liante : celle-ci est, selon les cas, une O.M. π_x ou π_y .

À l'inverse, les fonctions différence provoquent une annulation de cette densité de probabilité de présence dans le plan médiateur du segment internucléaire ; elles mènent donc à une O.M. π_x^* ou π_y^* . Le recouvrement de ces orbitales est dit latéral.



3) Espèces de la 2^{ème} période

2) Interactions entre O.A.

En conclusion, les 6 O.A. de type 2p, conduisent à 6 O.M., 3 liantes et 3 antiliantes, conformément à ce que prévoyait la règle 3. Leurs expressions analytiques sont analogues à celles des O.M. issues d'interactions 2s – 2s :

$$\sigma_z = \frac{1}{\sqrt{2(1+S')}} \cdot (2p_{z_1} - 2p_{z_2})$$

$$\sigma_z^* = \frac{1}{\sqrt{2(1-S')}} \cdot (2p_{z_1} + 2p_{z_2})$$

$$\pi_x = \frac{1}{\sqrt{2(1+S''')}} \cdot (2p_{x_1} + 2p_{x_2}) \quad \text{et} \quad \pi_y = \frac{1}{\sqrt{2(1+S''')}} \cdot (2p_{y_1} + 2p_{y_2})$$

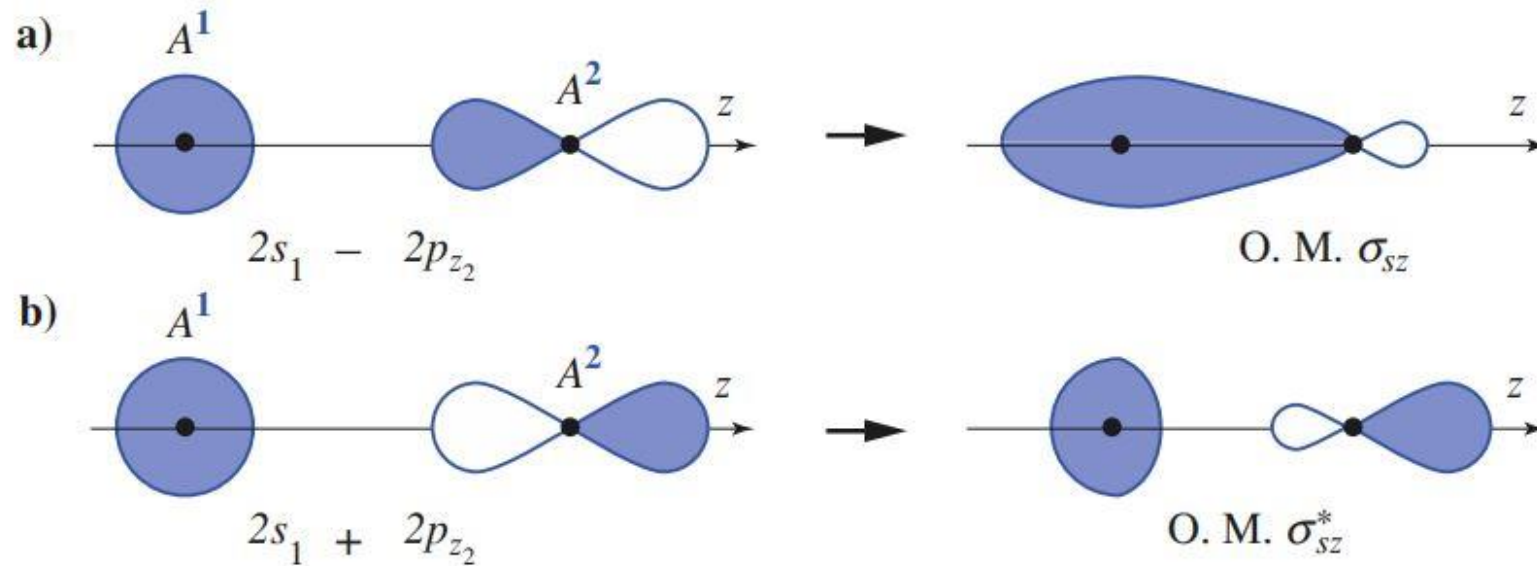
$$\pi_x^* = \frac{1}{\sqrt{2(1-S''')}} \cdot (2p_{x_1} - 2p_{x_2}) \quad \text{et} \quad \pi_y^* = \frac{1}{\sqrt{2(1-S''')}} \cdot (2p_{y_1} - 2p_{y_2})$$

3) Espèces de la 2^{ème} période

2) Interactions entre O.A.

c) Interactions 2s – 2p :

Lorsque les niveaux énergétiques des O.A. 2s et 2p sont suffisamment proches pour que la règle 2 soit satisfaite, les orbitales 2s et 2p_z, de même symétrie de révolution par rapport à l'axe A¹ – A², peuvent interagir ; il se forme alors une combinaison σ_{sz} liante et une combinaison σ_{sz}^* antiliante.



3) Espèces de la 2^{ème} période

3) Construction des diagrammes d'O.M.

a) Diagramme simple

Cette situation correspond au cas simple où les interactions $2s - 2p_z$ s'avèrent négligeables. Les O.M. σ_z et les O.M. π_x et π_y proviennent toutes trois de combinaisons d'O.A. dégénérées, c'est-à-dire de même énergie. Il s'avère nécessaire de les classer.

Les orbitales π_x et π_y , issues des orbitales p_x et p_y , possèdent les mêmes propriétés de symétrie que celles-ci : elles se déduisent l'une de l'autre par rotation de $\pi/2$ autour de l'axe Oz. Elles correspondent alors à la même énergie et sont dites dégénérées. Il en est de même pour π_x^* et π_y^* .

Le recouvrement des O.A. est d'autant plus important que l'axe des orbitales coïncide avec celui de la liaison. Ce qui est vrai pour l'interaction de type σ , mais pas pour celle de type π ; l'O.M. σ_z est alors plus stable que ses homologues π_x et π_y .

3) Espèces de la 2^{ème} période

3) Construction des diagrammes d'O.M.

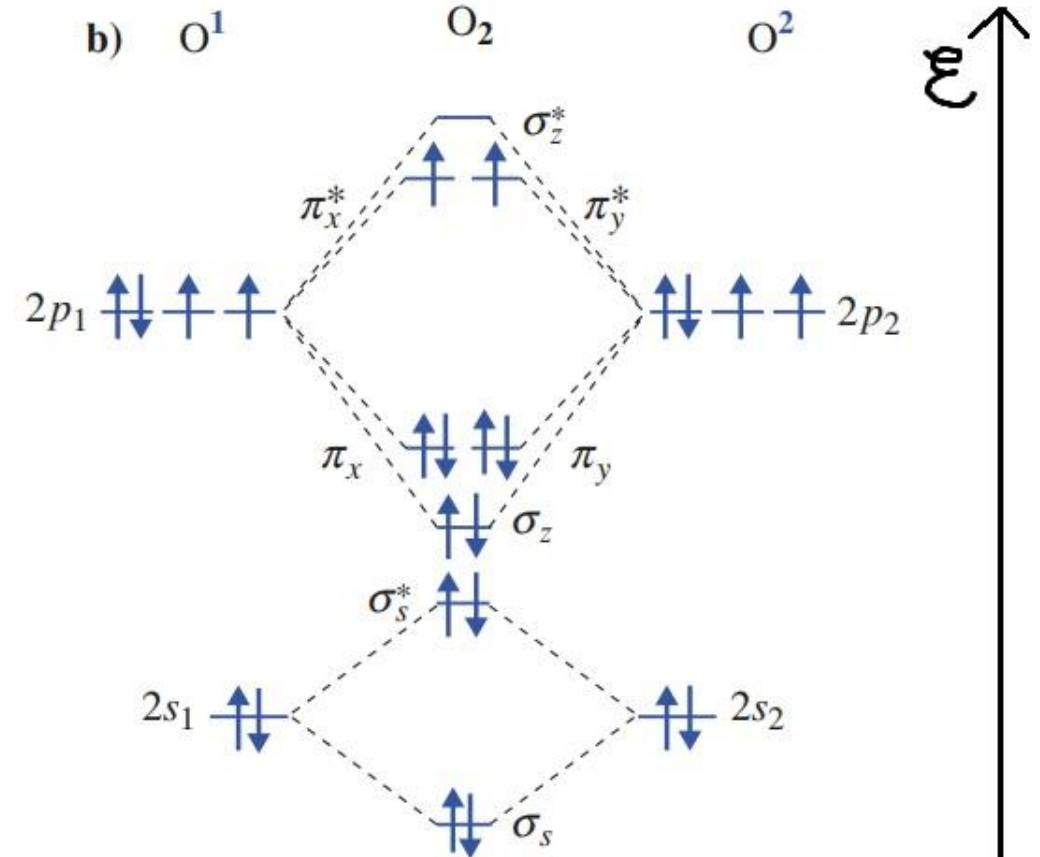
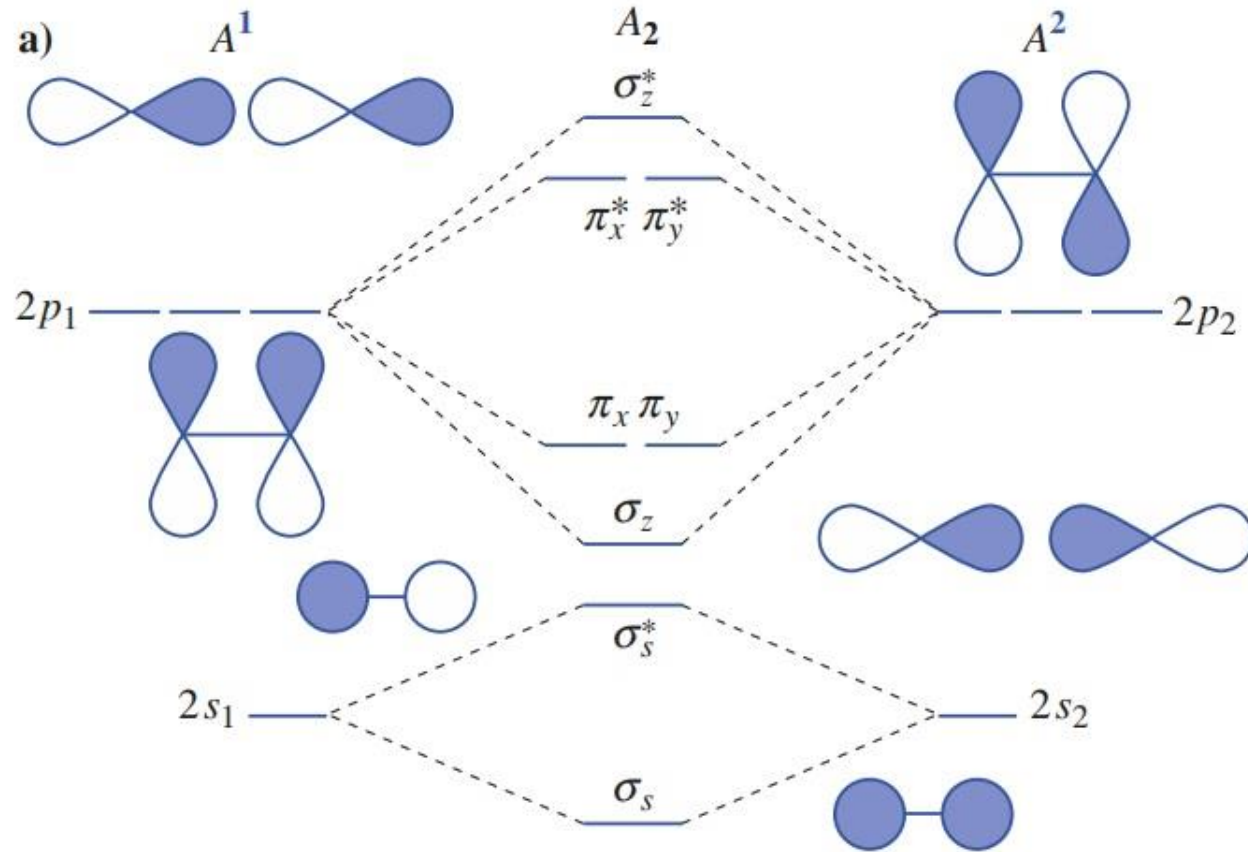
Ce résultat est inversé pour les O.M. antiliantes correspondantes.

En vertu de la règle 5 de non-croisement des niveaux, le niveau σ_s , constitué à partir des O.A. 2s, plus stables que les O.A. $2p_z$, sera situé plus bas en énergie que son homologue σ_z formé à partir de celles-là. Il en sera de même pour le niveau σ_s^* par rapport au niveau σ_z^* .

Le diagramme d'énergie correspondant aux 8 O.M., chaque O.M. étant obtenue par combinaison linéaire de 2 O.A. prise l'une sur un atome, l'autre sur l'autre atome, constitue le diagramme simple (ou diagramme non corrélé) des O.M. de la molécule A_2 .

3) Espèces de la 2^{ème} période

3) Construction des diagrammes d'O.M.



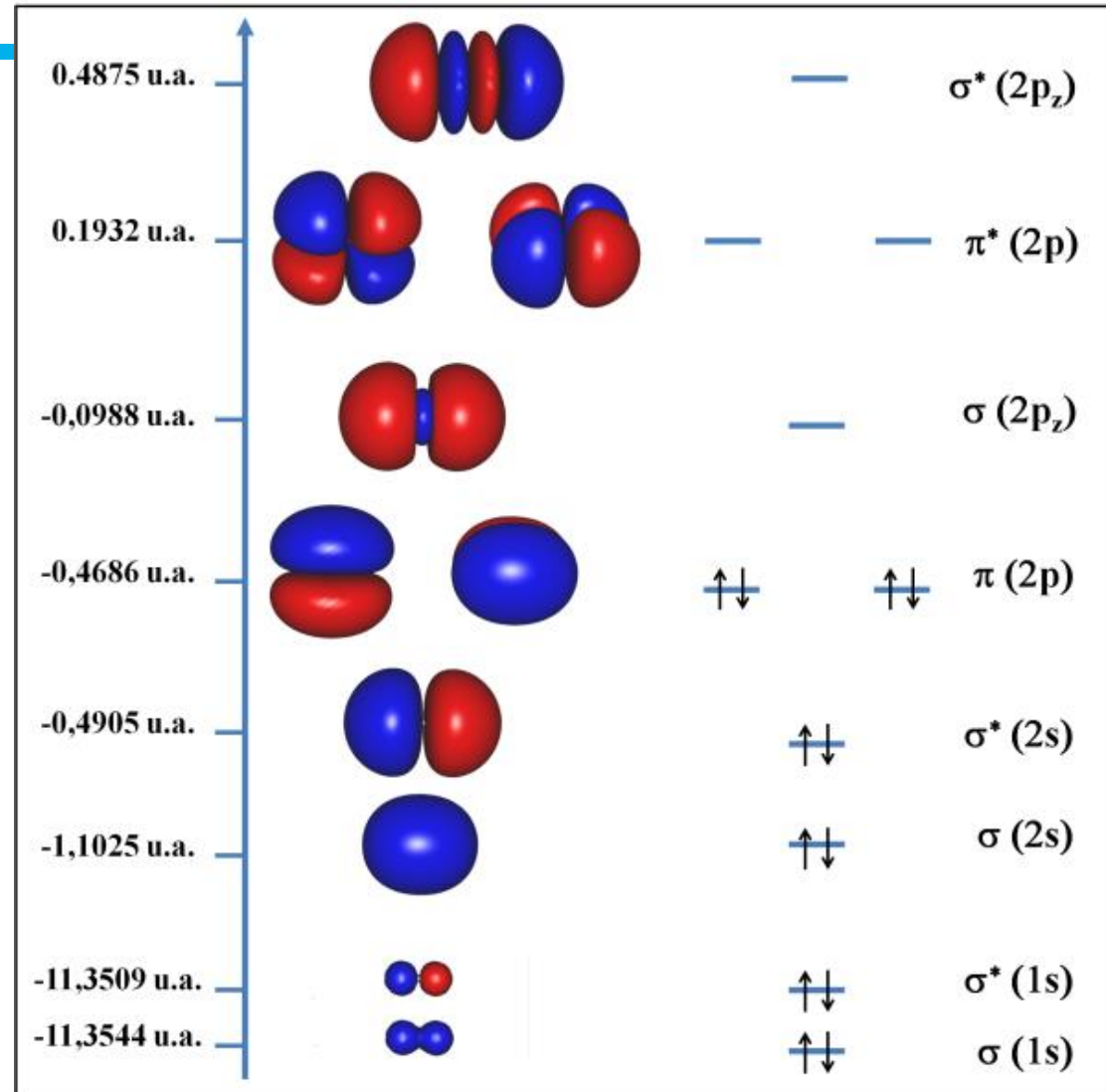
Application au dioxygène



3) Espèces de la 2^{ème} période

3) Construction des diagrammes d'O.M.

La molécule de O_2 est donc paramagnétique (2 e⁻ célibataires). On peut en déduire une conformation de Lewis plus moderne :



Molécule de C₂

|C = C|

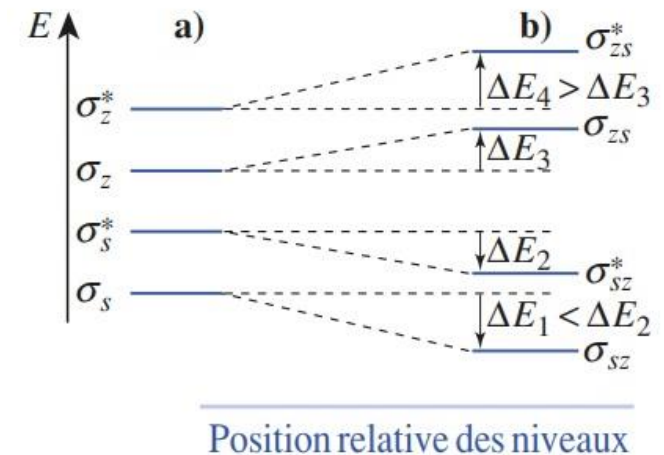
3) Espèces de la 2^{ème} période

3) Construction des diagrammes d'O.M.

b) Diagramme corrélé :

En fait, lorsque les énergies des O.A. de type s et p sont voisines, l'interaction $2s - 2p_z$ vient perturber la construction des O.M. La règle 1 est alors satisfaite, une combinaison linéaire des O.A. $2s$ et $2p_z$ des deux atomes intervient. Associant 4 O.A., elle provoque la formation de 4 O.M. (règle 3), 2 liantes et 2 antiliantes. L'expression analytique de celles-ci fait intervenir chacune des 4 O.A. de départ.

Le diagramme précédant est alors modifié par suite d'un changement de position des niveaux σ et σ^* . Chacun d'entre eux subit une variation ΔE_i telle que l'énergie globale des niveaux orbitaux reste inchangée.



σ et σ^* :

a) sans corrélation ;

b) avec corrélations $2s - 2p_z$.

3) Espèces de la 2^{ème} période

3) Construction des diagrammes d'O.M.

Il en résulte que les niveaux inférieurs du diagramme, σ_s et σ_s^* , énergétiquement les plus stables, vont être stabilisés encore davantage ; pour rendre compte de l'interaction, ils seront notés σ_{sz} et σ_{sz}^* . En revanche, les niveaux les plus élevés du diagramme, déjà les moins stables, σ_z et σ_z^* , sont déstabilisés davantage encore ; pour rendre compte de l'interaction, ils seront notés σ_{zs} et σ_{zs}^* . Ce phénomène provoque l'inversion des niveaux intermédiaires au sein du diagramme d'énergie réel, connu sous le nom de diagramme corrélé des molécules A_2 : le niveau σ_{zs} passe au-dessus des niveaux π_x et π_y . Le diagramme obtenu est appelé diagramme corrélé.

3) Espèces de la 2^{ème} période

3) Construction des diagrammes d'O.M.

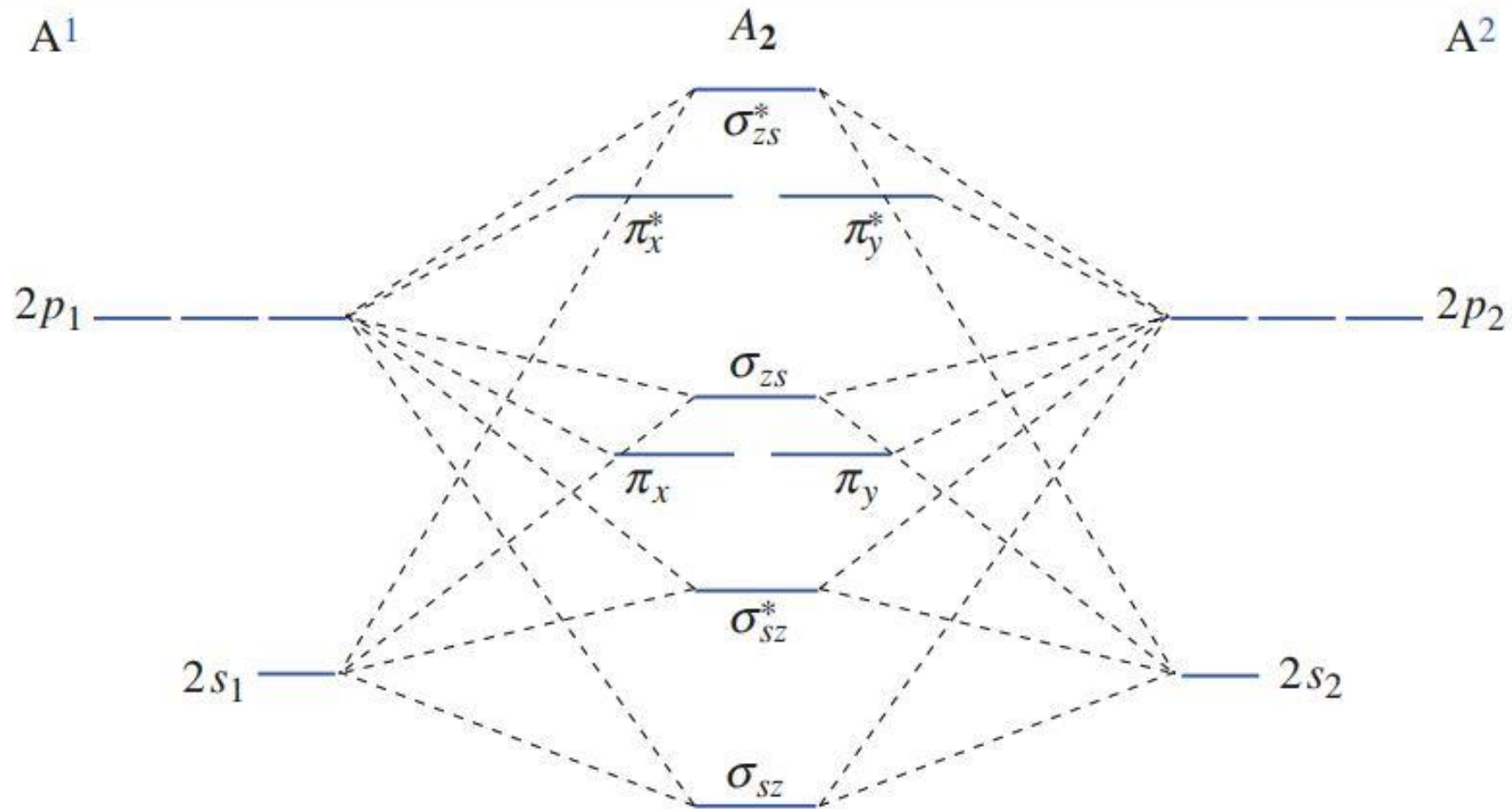
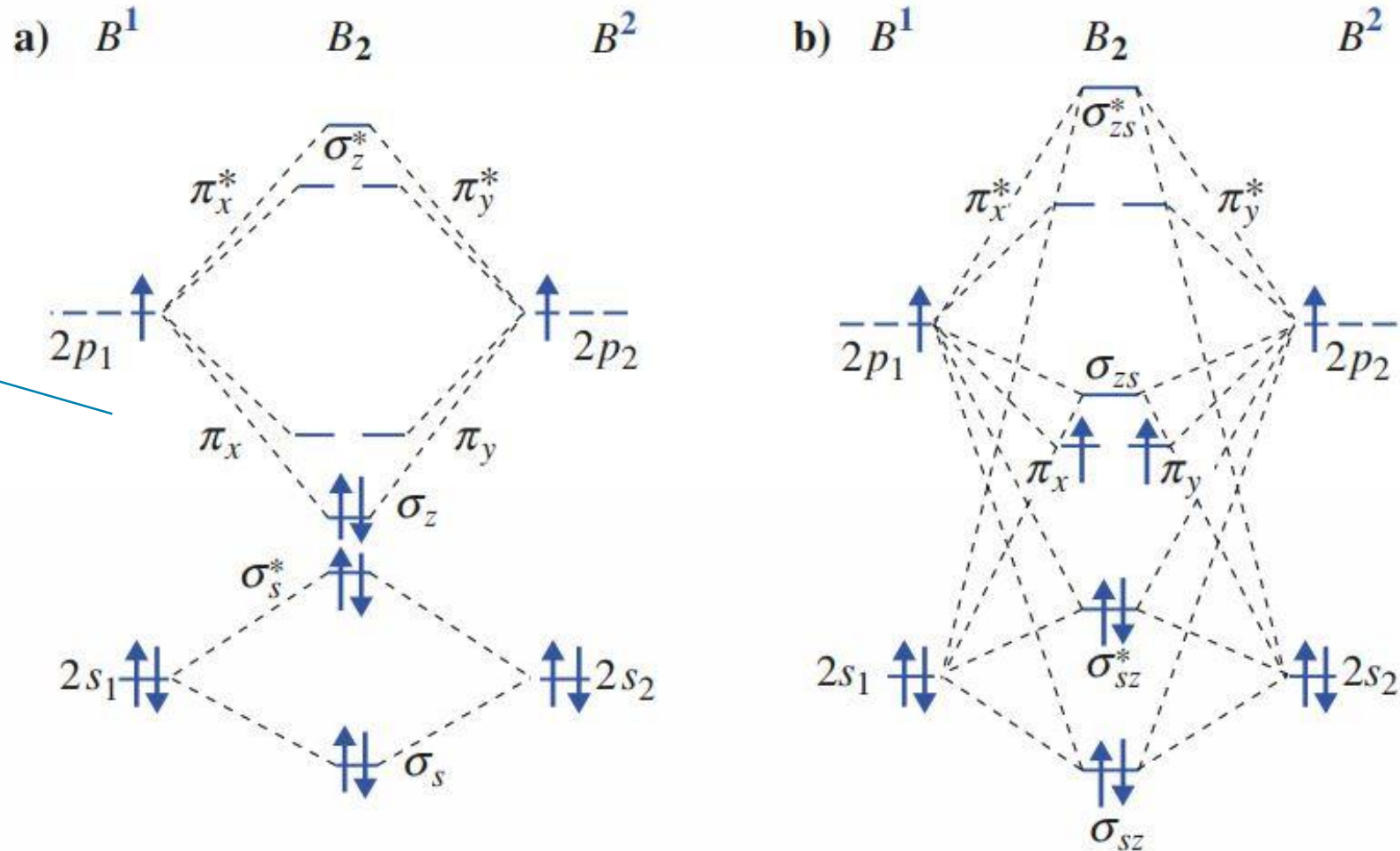


Diagramme d'orbitales moléculaires corrélé des molécules A_2 .

3) Espèces de la 2^{ème} période

3) Construction des diagrammes d'O.M.

Exemple avec la molécule de dibore B_2 a) non corrélé, b) corrélé

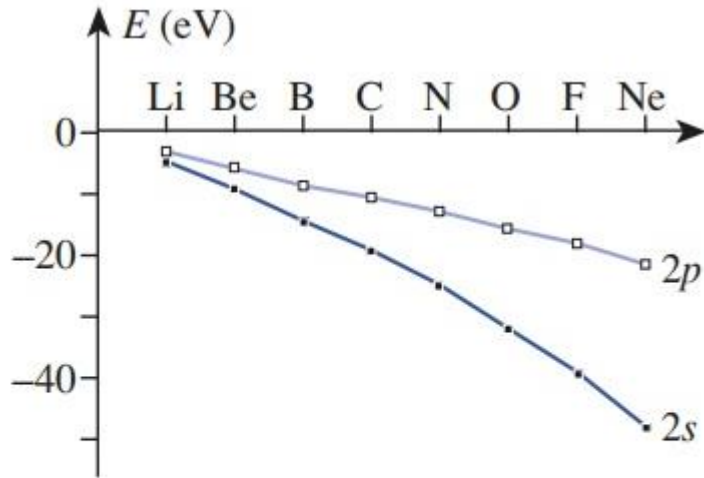


Diamagnétique

Paramagnétique, en accord avec l'expérimentation

3) Espèces de la 2^{ème} période

3) Construction des diagrammes d'O.M.



Évolution des niveaux d'énergie 2s et 2p des éléments de la deuxième période.

La différence d'énergie entre les O.A. s et p augmente régulièrement au cours de la deuxième période en passant de 1,8 eV pour le lithium à 26,8 eV pour le néon.

Conformément à la règle 2, il faut que $\Delta E \leq 15 \text{ eV}$ pour que les interactions 2s – 2p ne soient pas négligeables. Ce qui est le cas pour les éléments de Li à N inclus.

L'évolution est semblable, mais plus réduite au cours de la 3^{ème} période, les écarts entre niveaux 3s et 3p allant de 1,6 eV pour le sodium à 13,4 eV pour l'argon. Donc pour la 3^{ème} période, le diagramme corrélé redevient alors nécessaire.

Conclusion : toutes les molécules diatomiques homonucléaires A_2 des deuxième et troisième périodes se décrivent avec un diagramme d'orbitales moléculaires corrélé, sauf lorsque l'élément A est l'oxygène, le fluor ou le néon.

3) Espèces de la 2^{ème} période

3) Construction des diagrammes d'O.M.

La configuration électronique de l'édifice diatomique permet de déterminer le caractère diamagnétique (D) ou paramagnétique (P) de la molécule et l'indice de liaison I qui la caractérise et d'en déduire diverses caractéristiques (existence de la molécule, nature σ et/ou π des liaisons, bilan énergétique des interactions, distance internucléaire d'équilibre r_e).

Étudions les molécules diatomiques homonucléaires correspondant aux éléments de la 2^{ème} période (cf tableau-bilan suivant).

On observe que plus l'indice de liaison est élevé, plus l'énergie de liaison est importante et la longueur séparant les deux noyaux dans la molécule petite.

Nous pouvons noter que les molécules de difluor et de dilithium ont des indices de liaison identiques mais des énergies de liaison différentes. Ceci peut être expliqué avec la différence de l'extension spatiale des O.A. des atomes de lithium et de fluor : le rayon atomique d'un atome de lithium (élément du début de la 2^{ème} période) est plus grand que le rayon atomique d'un atome de fluor (avant dernier élément de la 2^{ème} période). Le recouvrement des O.A. qui interagissent est donc plus efficace dans le cas du fluor que dans celui du lithium.

3) Espèces de la 2^{ème} période

3) Construction des diagrammes d'O.M.

A_2	$N_e = \sum n_e$	configuration	magnétisme	I	type	D_{AA} (kJ/mol)	d_e (pm)
Li ₂	2	σ_{sz}^2	D	1	1 σ	104	267
Be ₂	4	$\sigma_{sz}^2 \sigma_{sz}^{*2}$	—	0	—	—	—
B ₂	6	$\sigma_{sz}^2 \sigma_{sz}^{*2} \pi_x^1 \pi_y^1$	P	1	1 π	288	158
C ₂	8	$\sigma_{sz}^2 \sigma_{sz}^{*2} \pi_x^2 \pi_y^2$	D	2	2 π	627	131
N ₂	10	$\sigma_{sz}^2 \sigma_{sz}^{*2} \pi_x^2 \pi_y^2 \sigma_{zs}^2$	D	3	1 σ + 2 π	940	111
O ₂	12	$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*1} \pi_y^{*1}$	P	2	1 σ + 1 π	493	121
F ₂	14	$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*2} \pi_y^{*2}$	D	1	1 σ	150	142
Ne ₂	16	$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*2} \pi_y^{*2} \sigma_z^{*2}$	—	0	—	—	—

3) Espèces de la 2^{ème} période

4) Cas des molécules diatomiques hétéronucléaires

Les résultats obtenus pour les molécules diatomiques homonucléaires A_2 sont généralisables aux autres molécules et en particulier aux molécules diatomiques hétéronucléaires AB.

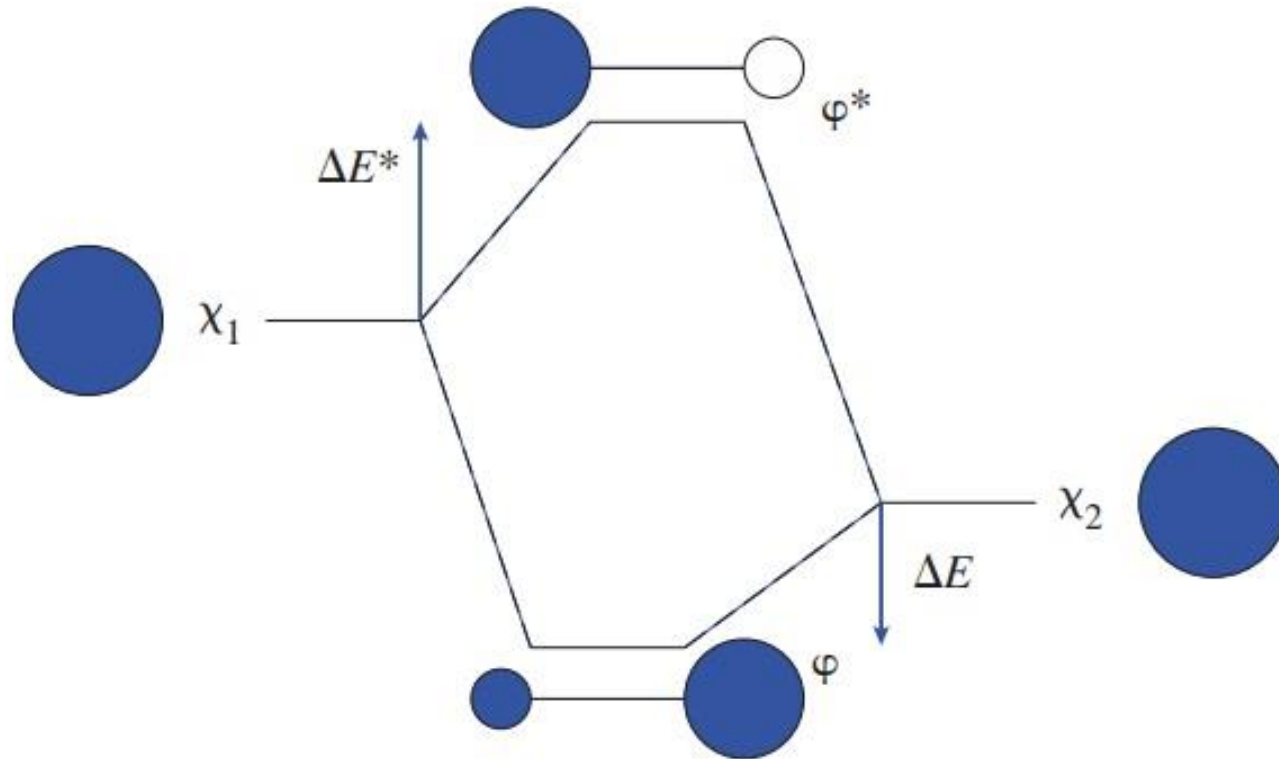
L'interaction de deux O.A. χ_1 et χ_2 d'énergies différentes mais de même symétrie par rapport aux éléments de symétrie de la molécule (l'axe de la liaison dans ce cas), conduit à la formation d'une OM liante $\varphi = c_{11} \cdot \chi_1 + c_{12} \cdot \chi_2$ et d'une OM antiliante $\varphi^* = c_{21} \cdot \chi_1 + c_{22} \cdot \chi_2$.

Cette interaction est d'autant plus forte que le recouvrement de ces deux O.A. est plus important et que la différence entre leurs niveaux d'énergie est plus faible.

Dans l'O.M. liante, le coefficient le plus important est celui de l'O.A. d'énergie la plus basse alors que dans l'O.M. antiliante c'est celui de l'O.A. d'énergie la plus élevée. Ces différences de coefficient vont se traduire par des différences de densité électronique existant au voisinage des deux atomes dans la molécule.

3) Espèces de la 2^{ème} période

4) Cas des molécules diatomiques hétéronucléaires

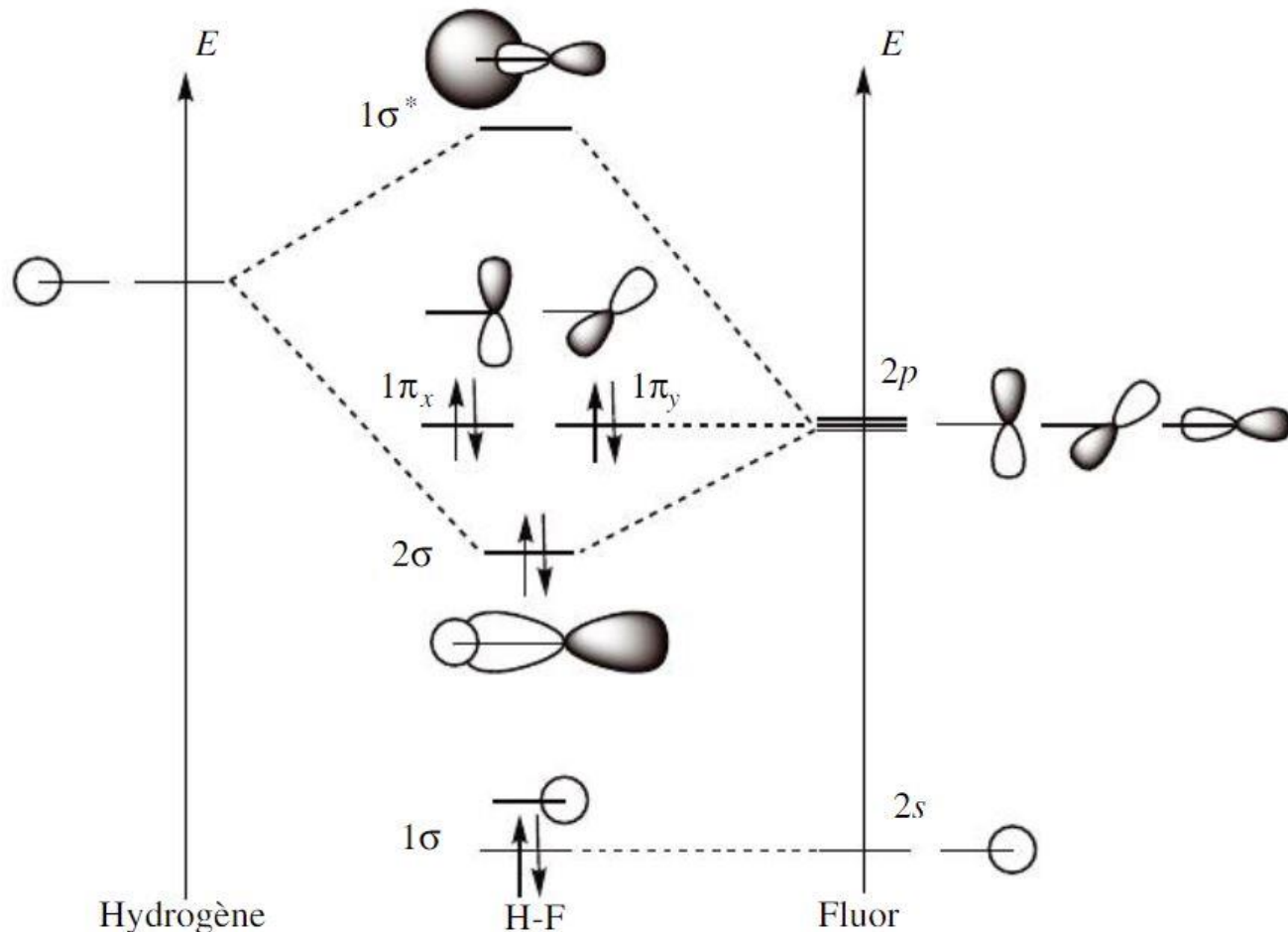


L'orbitale moléculaire liante est toujours stabilisée ($\Delta E < 0$) par rapport à l'orbitale atomique d'énergie la plus basse alors que l'orbitale moléculaire antiliante est déstabilisée ($\Delta E^* > 0$) par rapport à l'orbitale atomique d'énergie la plus haute. La stabilisation est toujours plus faible que la déstabilisation : $|\Delta E| < \Delta E^*$

3) Espèces de la 2^{ème} période

4) Cas des molécules diatomiques hétéronucléaires

a) Exemple 1 : DOM dans le cas de HF :



L'énergie de l'orbitale 2s du fluor est égale à $-40,1\text{eV}$ ($-18,6\text{ eV}$ pour les orbitales 2p) tandis que l'énergie de l'orbitale 1s de l'hydrogène se situe à $-13,6\text{ eV}$. Cette grande différence d'énergie nous permet de négliger en première approximation l'interaction de l'orbitale 2s du fluor avec l'orbitale 1s de l'hydrogène. Une analyse rapide des recouvrements et de la symétrie des orbitales atomiques conduit à considérer les recouvrements non nuls entre l'orbitale 1s de l'atome d'hydrogène et l'orbitale 2p_z de l'atome de fluor. La combinaison linéaire de ces deux orbitales atomiques conduit à une orbitale moléculaire liante (de symétrie σ) d'énergie inférieure à celle de l'orbitale 2p_z de l'atome de fluor, et à une orbitale moléculaire antiliante (de symétrie σ), d'énergie supérieure à celle de l'orbitale 1s de l'atome d'hydrogène.

3) Espèces de la 2^{ème} période

4) Cas des molécules diatomiques hétéronucléaires

Les orbitales atomiques $2p_x$ et $2p_y$ ne possèdent aucun recouvrement non nul avec l'orbitale atomique $1s$ de l'atome d'hydrogène : les orbitales moléculaires formées ne sont développées que sur l'atome de fluor (et se confondent avec des orbitales atomiques) : ces orbitales moléculaires correspondent à des orbitales moléculaires non liantes. Elles ne décrivent pas le comportement d'électrons engagés dans une liaison chimique.

La configuration électronique de HF s'écrit ainsi : $1\sigma^2 2\sigma^2 \pi_x^2 \pi_y^2$

L'ordre de liaison est égal à 1, ce qui est compatible avec l'existence d'une liaison simple entre l'atome d'hydrogène et l'atome de fluor. Les deux électrons de l'orbitale moléculaire 2σ sont engagés dans la liaison H-F. Cette orbitale moléculaire est plus développée sur l'atome de fluor que sur l'atome d'hydrogène. Ainsi l'atome de fluor attire vers lui le doublet d'électrons de la liaison HF, il est porteur d'une charge partielle $-\delta$ (l'atome d'hydrogène acquiert en conséquence une charge partielle $+\delta$).

3) Espèces de la 2^{ème} période

4) Cas des molécules diatomiques hétéronucléaires

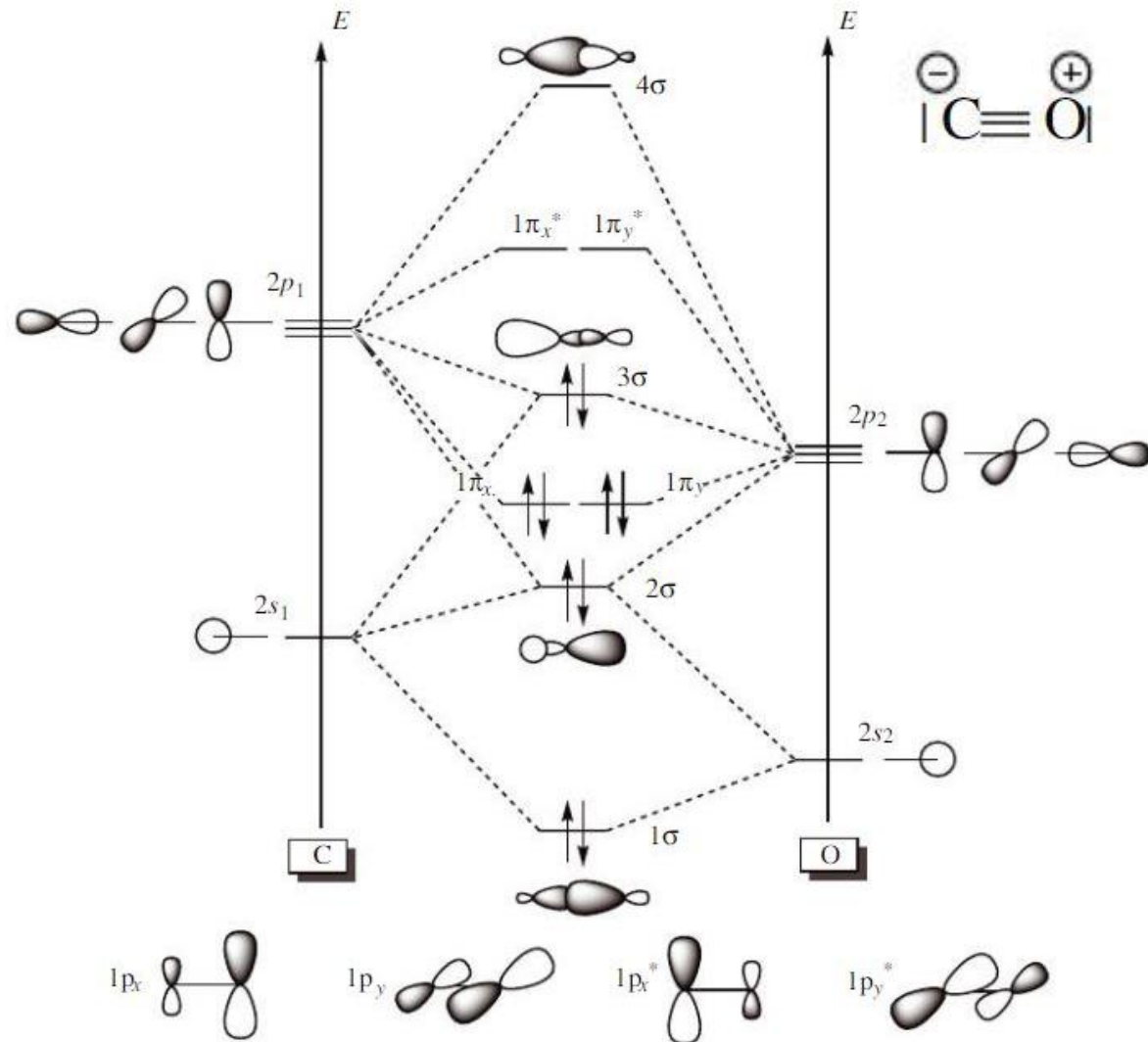
b) Exemple 2 : DOM dans le cas de CO :

La forme du DOM du monoxyde de carbone est issue de résultats expérimentaux. L'établissement de ce DOM de façon qualitative est difficile. On obtient le DOM ci-contre.

Les orbitales moléculaires 1σ , $1\pi_x$ et $1\pi_y$ sont des orbitales moléculaires liantes. Les OM 4σ , $1\pi_x^*$ et $1\pi_y^*$ sont des orbitales moléculaires antiliantes (d'énergie plus haute que les orbitales atomiques qui leur donnent naissance). Les orbitales moléculaires 2σ et 3σ sont faiblement liantes, ce sont des orbitales quasiment non liantes dans la mesure où la densité électronique est faible entre les atomes C et O.

Nous recensons 10 électrons de valence pour le CO, la configuration électronique s'écrit : $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 3\sigma^2$.

Un parallèle est possible avec la formule de LEWIS. Les 3 liaisons entre C et O correspondent aux électrons décrits par les orbitales moléculaires liantes : $1\sigma, 1\pi_x$ et $1\pi_y$. Les 2 doublets non liants correspondent aux électrons décrits par les orbitales moléculaires non liantes (2σ pour le doublet centré sur l'atome d'oxygène et 3σ pour le doublet centré sur l'atome de carbone).



4) Analyse expérimentale des orbitales moléculaires

1) Principe de spectroscopie de photoélectrons

Il est possible de déterminer expérimentalement les niveaux d'énergie des différentes orbitales moléculaires en faisant appel à la spectroscopie de photoélectrons. Cette méthode permet une mesure de l'énergie d'ionisation des molécules lorsque les électrons sont éjectés des différentes orbitales moléculaires ϕ_i . Il est alors possible de remonter à l'énergie E_i des orbitales de la molécule analysée. La technique consiste à irradier l'échantillon contenant la molécule à analyser (en phase gazeuse) par un rayonnement électromagnétique adapté (en pratique, le rayonnement utilisé possède des longueurs d'onde <200 nm). Le but est de provoquer l'ionisation de la molécule (départ d'un électron qualifié de photoélectron depuis une orbitale moléculaire ϕ_i). Notons I_i l'énergie d'ionisation depuis l'orbitale moléculaire ϕ_i , l'énergie fournie par la radiation électromagnétique (égale à $h\nu$) permet le processus d'ionisation mais transfère aussi à l'électron éjecté l'énergie cinétique $\frac{1}{2}m_e v^2$. La relation suivante est vérifiée :

$$h\nu = I_i + \frac{1}{2}m_e v^2$$

4) Analyse expérimentale des orbitales moléculaires

1) Principe de spectroscopie de photoélectrons

L'expérience est menée en réitérant l'opération pour un grand nombre de fréquences ν . La mesure des différentes fréquences des radiations absorbées, et la mesure des énergies cinétiques des électrons éjectés permettent de calculer les différentes énergies d'ionisation I_i possibles. Le théorème de KOOPMANS énonce que cette énergie d'ionisation I_i correspond à l'énergie nécessaire pour réaliser une transition entre le niveau d'énergie E_i et le niveau d'énergie $E = 0$, autrement dit le théorème de KOOPMANS pose :

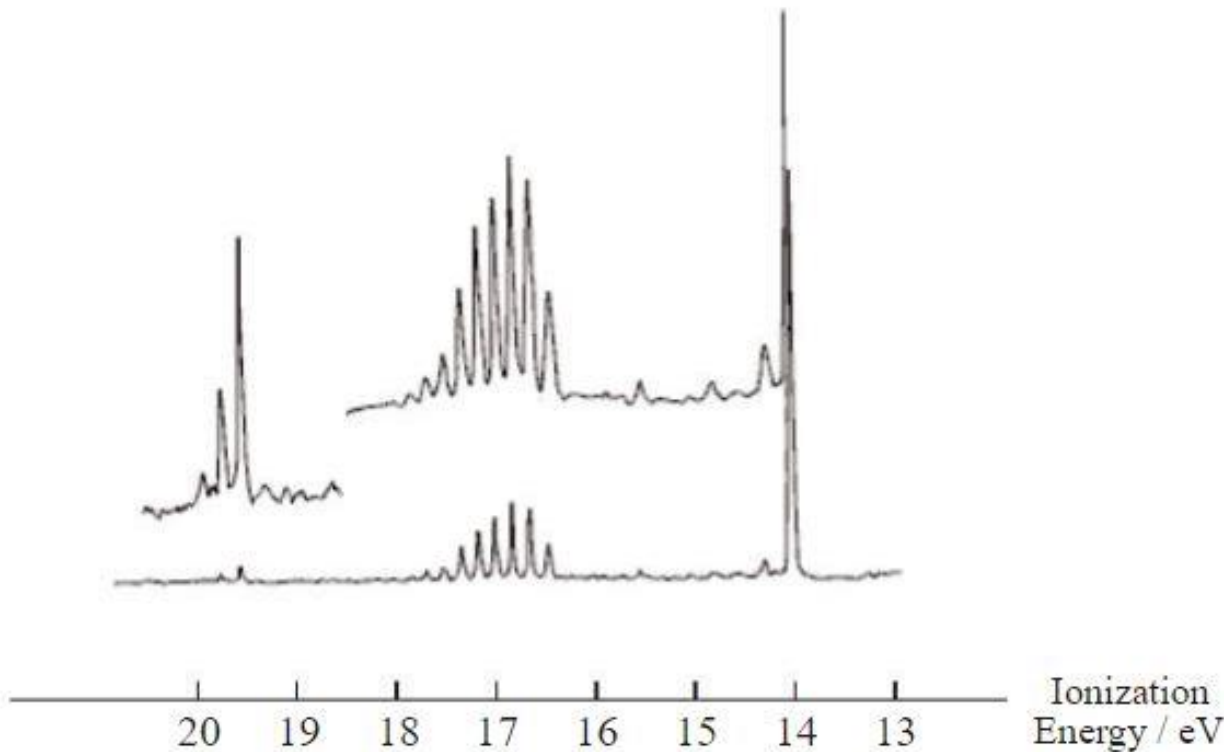
$$I_i = -E_i$$

Notons que l'éjection d'un électron peut laisser l'ion dans un état vibrationnellement excité : l'énergie excédentaire du photon se retrouve non seulement sous forme d'énergie cinétique du photoélectron, mais aussi sous forme d'énergie E_{vib}^+ (énergie quantifiée de l'ion dans un état vibrationnel excité). Dans la mesure où il existe plusieurs valeurs de E_{vib}^+ possibles, on mesure alors plusieurs énergies cinétiques possibles pour le photoélectron : le spectre présente alors une structure vibrationnelle (on observe pour l'éjection d'un même électron plusieurs pics rapprochés et régulièrement espacés). Ce point est important car l'absence d'une structure vibrationnelle est associée à l'éjection d'électrons non liants (la longueur de liaison à l'équilibre change peu quand l'un d'eux est éjecté) tandis que la présence d'une structure vibrationnelle est à corrélérer à l'éjection d'électrons liants ou antiliants.

4) Analyse expérimentale des orbitales moléculaires

1) Principe de spectroscopie de photoélectrons

Exemple du spectre de photoélectrons du monoxyde de carbone (cf DOM) :



Le premier pic à 14 eV correspond à l'éjection d'un électron de l'orbitale moléculaire 3σ . L'absence de structure vibrationnelle confirme le statut d'orbitale non liante attribué à cette orbitale moléculaire. La bande observée entre 16 et 18 eV correspond à l'éjection d'un électron des orbitales moléculaires 1π , l'existence d'une importante structure vibrationnelle confirme le caractère liant de ces orbitales moléculaires. La bande observée entre 19,5 et 20 eV correspond à l'éjection d'un électron de l'orbitale moléculaire 2σ , la faible structure vibrationnelle confirme le statut d'orbitale moléculaire faiblement liante.

4) Analyse expérimentale des orbitales moléculaires

2) Spectroscopie de photoélectrons à rayons X

Lorsque la radiation susceptible de provoquer l'ionisation appartient au domaine des rayons X, l'énergie transférée est si intense qu'elle provoque le départ des électrons les plus profonds en énergie (électrons de cœur). Les électrons de cœur ont une énergie ne dépendant quasiment pas de l'environnement de l'atome. L'énergie des électrons de cœur apparaît donc comme caractéristique de la nature propre de l'atome. À titre d'exemple, une énergie d'ionisation de 690 eV est caractéristique de l'éjection d'un électron de cœur d'un atome de fluor et une énergie d'ionisation de 280 eV, de l'éjection d'un électron de cœur d'un atome de carbone. La mesure d'une énergie d'ionisation par spectroscopie de photoélectrons à rayons X permet la détection d'un élément chimique. On parle alors de spectroscopie électronique pour l'analyse chimique SEAC.

En pratique, l'échantillon à analyser est introduit dans le spectromètre constitué de 2 compartiments. Le premier compartiment est une chambre de préparation, l'échantillon peut y être décapé au moyen d'un canon ionique. Le deuxième compartiment est la chambre d'analyse, l'échantillon reçoit un rayonnement X monochromatique provoquant l'émission de photoélectrons. Les électrons émis sont dirigés vers un analyseur susceptible de mesurer leur énergie cinétique. Il s'agit de 2 plaques parallèles, en forme de demi-cercle, entre lesquelles existe une différence de potentiel réglable. L'ensemble des deux chambres est placé sous ultra-vide (pression comprise entre 10^{-8} et 10^{-9} mbar).

5) Méthode des orbitales de fragments

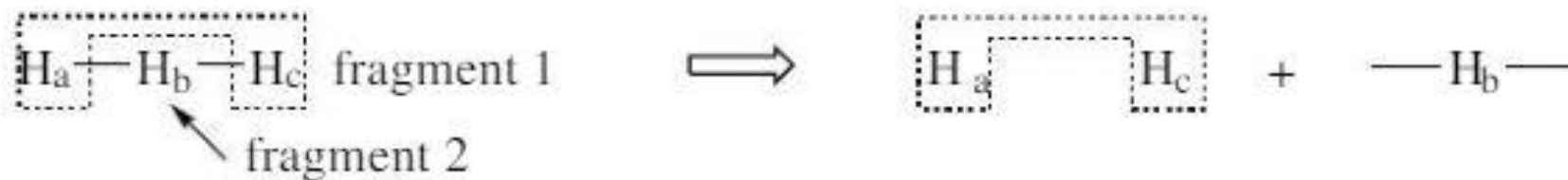
La méthode des fragments consiste à décomposer par la pensée une molécule complexe AB en deux parties plus simples (les fragments A et B) dont les orbitales moléculaires sont connues. Les orbitales moléculaires de la molécule AB sont engendrées en faisant interagir les orbitales moléculaires des fragments A et B (appelées orbitales de fragment) selon les principes présentés lors de la construction des orbitales moléculaires de molécules diatomiques :

- deux orbitales moléculaires de fragment de symétrie différente n'interagissent pas (autrement dit, deux orbitales moléculaires de fragment engageant un recouvrement nul n'interagissent pas);
- deux orbitales moléculaires de fragment ayant un recouvrement faible interagissent peu;
- l'interaction entre orbitales de fragment est d'autant plus marquée que les énergies entre orbitales de fragment sont voisines;
- lors d'une interaction possible entre deux orbitales de fragment, on engendre deux orbitales moléculaires (une combinaison liante stabilisée et une combinaison antiliante déstabilisée).

5) Méthode des orbitales de fragments

Le problème sera ainsi toujours ramené à des interactions entre deux orbitales. Les résultats obtenus sont qualitatifs mais donnent un aperçu satisfaisant dans le cas de nombreuses molécules de taille moyenne. Notons un point essentiel : un fragment est une décomposition mentale de la molécule, il n'est donc pas du tout nécessaire de se limiter à des fragments présentant une réalité chimique. Le choix de la fragmentation n'est pas unique mais on retient généralement une fragmentation conforme à la symétrie de la molécule de départ (les fragments retenus possèdent des éléments de symétrie communs à la molécule).

Exemples de fragmentations de molécules :



5) Méthode des orbitales de fragments

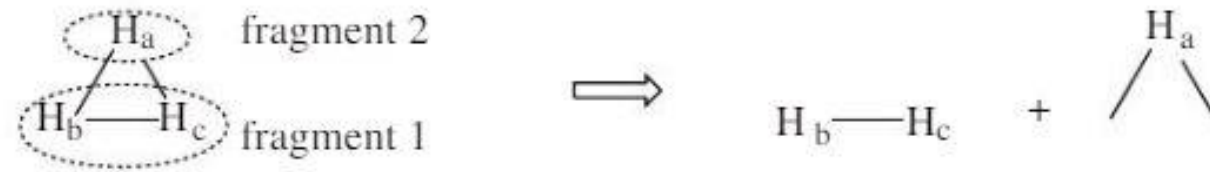


FIGURE 7.19 – Fragmentation de H_3 linéaire et triangulaire

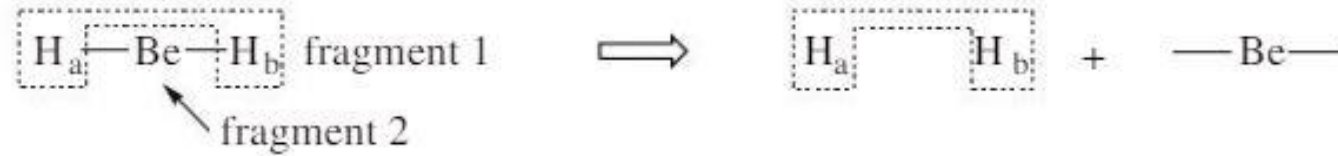
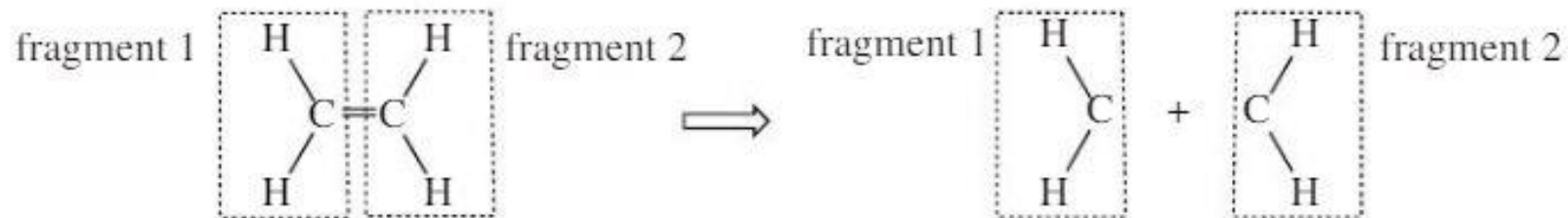


FIGURE 7.20 – Fragmentation de BeH_2 et de H_2O



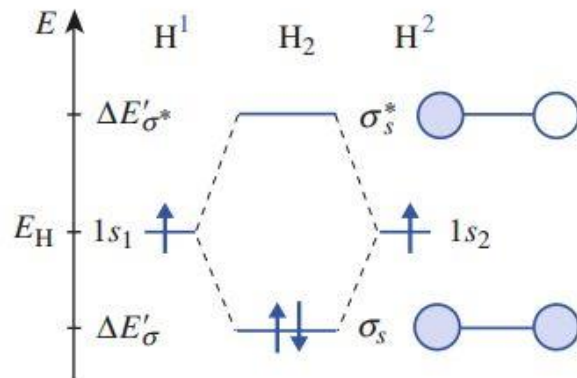
5) Méthode des orbitales de fragments

Exemple de BeH₂ linéaire :

La fragmentation proposée est la suivante :



Le fragment 1 est donc une molécule de H₂ « étirée » dont le DOM est connu, et le fragment 2 est un atome de ⁴Be (1s² 2s²) dont les OA sont connus :



Rappel du DOM de H₂

6 OF -> 6 OM

5) Méthode des orbitales de fragments

Analysons les interactions possibles par symétrie des orbitales de fragments :

	(xOy)	(yOz)	(xOz)
σ_{H_2}	S	S	S
$\sigma_{H_2}^*$	S	S	AS

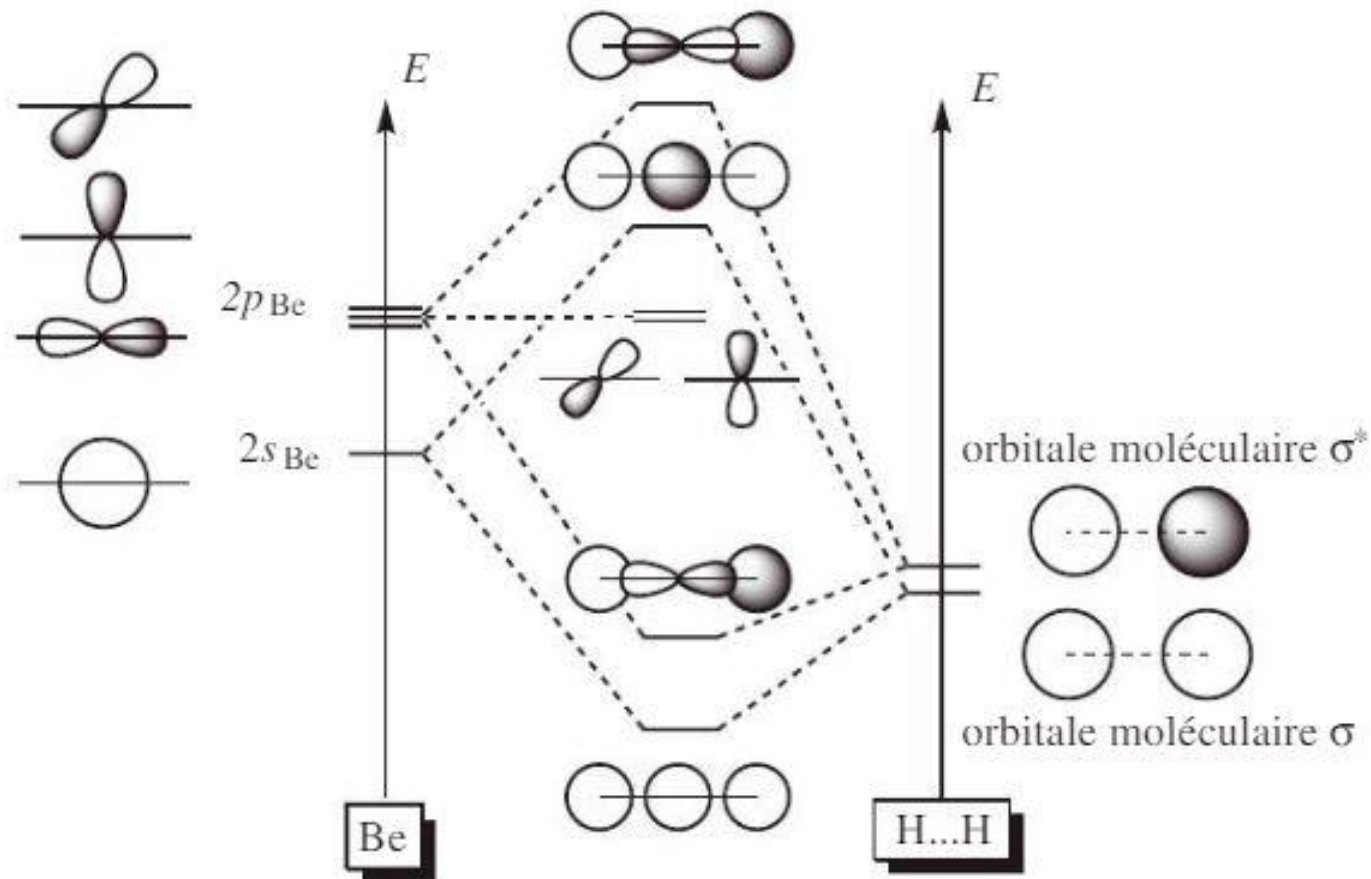
← 2 OF -> 2 OM →

← 2 OF -> 2 OM →

	(xOy)	(yOz)	(xOz)
$2s_{Be}$	S	S	S
$2p_{x,Be}$	S	AS	S
$2p_{y,Be}$	S	S	AS
$2p_{z,Be}$	AS	S	S

On obtient ainsi le DOM sur la diapo suivante :

5) Méthode des orbitales de fragments



Le remplissage du diagramme est réalisé en dénombrant les électrons de valence : il y a 4 électrons de valence dans BeH₂ qui viennent peupler les deux orbitales moléculaires les plus basses en énergie.

6) Orbitales frontalières

Au sein d'un diagramme d'orbitales moléculaires, on appelle orbitales frontalières de l'espèce étudiée le groupe d'orbitales constitué par :

- l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (désignée sous la forme **HO**);
- l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (désignée sous la forme **BV**).

À titre d'exemple, reprenons le diagramme d'orbitales moléculaires du monoxyde de carbone. Nous dénombrons $4 + 6 = 10$ électrons de valence à répartir dans les différentes orbitales moléculaires. L'orbitale moléculaire 3σ constitue l'orbitale moléculaire HO tandis que le groupe d'orbitales moléculaires π^*_x/π^*_y constitue les orbitales BV.