

# Parlez-vous chimie théorique ?

Gilles Ohanessian

Philippe Maître

Philippe C. Hiberty

Jean-Michel Lefour

## 3<sup>e</sup> partie : La méthode Valence Bond

Cet article fait suite à deux autres textes parus ces dernières années dans *L'Actualité Chimique* :

- 1<sup>re</sup> partie : Méthodes de calcul, B. Bigot et F. Volatron, *L'Actualité Chimique*, novembre 1984, p. 43.
- 2<sup>e</sup> partie : La chimie quantique, pour quoi faire ?, N.T. Anh, B.T. Thanh, *L'Actualité Chimique*, janvier-février 1987, p. 1.

## Introduction

Les deux premiers articles de cette série ont été consacrés à une présentation générale de la chimie théorique, ses méthodes [1] et leurs applications à des problèmes d'intérêt chimique [2]. Nous commençons ici une description plus détaillée de divers aspects seulement mentionnés précédemment ; l'objet de ce troisième article est de présenter une méthode générale de calcul de fonctions d'onde moléculaires et d'interprétation de leurs propriétés, appelée "valence bond" (VB). Par opposition à la méthode des orbitales moléculaires (OM), les fonctions d'ondes VB sont construites *directement* en termes d'orbitales atomiques (OA). Ceci leur confère une grande facilité d'interprétation : la façon naturelle du chimiste de penser une molécule est en termes des atomes qui la constituent. En revanche, cette approche a longtemps

été considérée comme trop difficile à mettre en œuvre quantitativement ; la puissance des ordinateurs actuels tend à aplanir cet obstacle, et la méthode a connu depuis quelques années un net regain d'intérêt.

Nous commençons par un bref rappel des notions nécessaires à la présentation de la méthode : orbitales, déterminants de Slater..., que nous utiliserons pour introduire VB sur l'exemple de liaisons covalentes simples. Nous pourrions ainsi illustrer en détail l'intérêt de la méthode et ses relations avec la méthode des OM. Nous étendrons, ensuite, son utilisation aux molécules polyatomiques et à leur réactivité, en insistant plus particulièrement sur ses apports spécifiques.

## I - Quelques notions fondamentales

### 1. Fonctions monoélectroniques et polyélectroniques

Le concept de base en chimie théorique est incontestablement celui d'orbitale. Les orbitales s, p, d, f, etc. sont les solutions de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène. Pour tout autre atome, la présence de termes de répulsion coulombienne entre les électrons rend la résolution analytique impossible. La notion d'orbitale atomique a toutefois été étendue à tous les atomes de la classification périodique, car elle fournit à la fois une bonne approximation pour les discussions qualitatives et un bon point de départ pour des calculs plus élaborés. Une orbitale est

une fonction monoélectronique, c'est-à-dire une fonction décrivant une distribution de probabilité de trouver un électron en tout point de l'espace. L'approximation, dans tous les atomes à plusieurs électrons, consiste à moyenniser la distribution spatiale de tous les autres électrons et à résoudre l'équation de Schrödinger pour un seul électron évoluant dans ce champ moyen.

Le principe de Pauli interdisant de placer deux électrons de même spin dans la même orbitale, il faut généralement combiner plusieurs orbitales pour décrire un système à n électrons. La notion essentielle lors de la construction de telles combinaisons est la notion de configuration électronique. Qu'est-ce qu'une configuration ? C'est la *fonction polyélectronique* la plus simple possible, caractérisée par un remplissage d'orbitales, qui doit se

conformer à trois contraintes imposées par les postulats de la mécanique quantique :

- Elle doit être antisymétrique par rapport à la permutation de toute paire d'électrons. Si nous prenons l'exemple d'un système tel que  $H_2$  à deux électrons, l'un de spin  $\alpha$  et l'autre  $\beta$ , placés dans la même orbitale  $\phi$ , le produit  $\phi(1)\alpha(1)\phi(2)\beta(2)$  devient  $\phi(2)\alpha(2)\phi(1)\beta(1)$  et vice-versa lorsque l'on échange les deux électrons. Le déterminant :

$$\begin{vmatrix} \phi(1)\alpha(1) & \phi(1)\beta(1) \\ \phi(2)\alpha(2) & \phi(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \phi(1)\alpha(1)\phi(2)\beta(2) - \phi(2)\alpha(2)\phi(1)\beta(1)$$

possède donc la propriété d'antisymétrie requise. Ce résultat est général : le déterminant, dont la  $i^e$  ligne est constituée de la série des spin-orbitales (produit d'une orbitale par une fonction de spin,  $\alpha$  ou  $\beta$ ) occupées, toutes par l'électron  $i$ , est la fonction la plus simple qui soit antisymétrique par rapport à la permutation de toute paire d'électrons. En notation condensée, le spin  $\beta$  est symbolisé par une barre horizontale sur l'orbitale correspondante et le spin  $\alpha$  simplement omis. Le déterminant étant complètement spécifié par la donnée de sa diagonale principale, on ne notera que celle-ci, soit  $|\phi(1)\bar{\phi}(2)|$  ou, de façon encore plus abrégée,  $|\phi\bar{\phi}|$ . Ce principe d'antisymétrie est la traduction formelle de l'indiscernabilité des électrons en mécanique quantique. Une fonction d'onde dans laquelle l'électron 1 aurait un spin  $\alpha$  et l'électron 2 un spin  $\beta$ , ou le contraire, les distinguerait artificiellement et ces deux possibilités doivent donc être superposées.

- Elle doit avoir la multiplicité de spin de l'état qu'elle est censée représenter. Dans ce qui suit, nous ne nous intéresserons, sauf exception, qu'à des états singulets qui sont l'immense majorité des états fondamentaux des molécules stables (l'état  $^3\Sigma_g^-$  de  $O_2$  étant une des rares exceptions). Il se trouve qu'un déterminant à orbitales doublement occupées, comme ci-dessus, est automatiquement un singulet de spin. Nous reviendrons un peu plus loin sur la construction de singulets pour des fonctions comportant des orbitales simplement occupées.

- Elle doit avoir la symétrie d'espace de l'état qu'elle décrit, et doit donc se transformer, sous l'effet des différentes opérations de symétrie du groupe ponctuel de la molécule, comme une fonction de base de l'une de ses représentations irréductibles. Il est important de noter que cette contrainte s'applique à la fonction polyélectronique, non aux orbitales elles-mêmes ; dans certaines méthodes, celles-ci sont individuellement adaptées à la symétrie, mais ce n'est pas le cas de VB.

## 2. Configurations d'OA et d'OM

Nous n'avons jusqu'ici rien précisé concernant les orbitales entrant dans la construction d'une configuration. Il peut tout simplement s'agir des OA elles-mêmes, ou de combinaisons linéaires d'OA plus ou moins délocalisées : hybrides, OM, ... Dans le premier cas, spécifier un remplissage d'orbitales correspond à répartir les électrons dans les atomes. Dans l'exemple précité de l'hydrogène, si  $\phi$  est l'orbitale atomique  $1s_a$  de l'un des atomes d'hydrogènes  $H_a$  de  $H_2$ , la configuration obtenue est telle que les deux électrons sont sur  $H_a$  et aucun sur  $H_b$ . Il s'agit donc d'une formule mésomère, ou structure résonnante,  $H_a^+H_b^-$ . Inversement, si  $\phi$  est l'orbitale  $1s_b$  de  $H_b$ , on obtient  $H_a^-H_b^+$ . On pourrait enfin écrire une fonction purement covalente en utilisant deux orbitales différentes.

En fait, sauf cas particuliers, une configuration bâtie directement sur des OA n'est qu'une structure limite et ne fournit pas à elle seule une description satisfaisante de la molécule. Il faut donc former une combinaison pondérée de configurations individuellement insuffisantes : c'est la *résonance*.

Une autre façon de procéder consiste à chercher la meilleure forme possible pour une configuration unique, c'est-à-dire l'"optimiser". On est alors amené à utiliser des orbitales qui sont elles-mêmes des mélanges d'OA, composées de fonctions centrées sur des atomes différents, c'est-à-dire délocalisées : des orbitales moléculaires. Pour  $H_2$ , il s'agit des OM liante  $\sigma$  et antiliante  $\sigma^*$  bien connues :

$$\sigma = (1+S^2)^{-1/2}(\phi_a + \phi_b) \text{ et } \sigma^* = (1-S^2)^{-1/2}(\phi_a - \phi_b)$$

où les facteurs  $(1 \pm S^2)^{-1/2}$  assurent la normalisation des OM (S étant le recouvrement de  $\phi_a$  et  $\phi_b$ ) de façon que la probabilité de trouver l'électron concerné dans tout l'espace vaille 1. Nous les omettrons dans ce qui suit pour alléger les expressions. La configuration d'OM fondamentale s'écrit donc :

$$|[(\phi_a + \phi_b)(1)][(\bar{\phi}_a + \bar{\phi}_b)(2)]|$$

On peut également envisager de construire des orbitales locales, combinaisons linéaires d'OA, telles que des orbitales hybrides. Nous aurons l'occasion de revenir plus loin sur ce point.

## 3. États de spin d'un système à deux électrons

Chaque électron portant un spin 1/2, une paire d'électrons peut être dans un état de spin total 0 (singulet) ou 1 (triplet). Les fonctions de spin représentant ces états sont respectivement

$$\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \quad \text{pour le singulet}$$

et

$$\left. \begin{array}{l} \alpha(1)\alpha(2) \\ \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{pour le triplet (toutes trois de même} \\ \text{énergie en l'absence de champ ma-} \\ \text{gnétique).} \end{array}$$

On peut aisément vérifier qu'une configuration à orbitale  $\phi$  doublement occupée est bien un singulet de spin (indépendamment de la nature de  $\phi$ , OM ou OA) :

$$|\phi(1)\bar{\phi}(2)| = \phi(1)\phi(2)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (1)$$

La situation est un peu moins simple lorsque les deux orbitales occupées sont différentes puisque la mise en facteur ci-dessus des fonctions d'espace, d'une part, et de spin, d'autre part, n'est plus possible :

$$|\phi_a(1)\bar{\phi}_b(2)| = \phi_a(1)\phi_b(2)\alpha(1)\beta(2) - \phi_b(1)\phi_a(2)\beta(1)\alpha(2)$$

On peut, en revanche, le combiner avec le déterminant suivant :

$$|\phi_b(1)\bar{\phi}_a(2)| = \phi_b(1)\phi_a(2)\alpha(1)\beta(2) - \phi_a(1)\phi_b(2)\beta(1)\alpha(2)$$

pour obtenir une fonction propre de spin :

$$|\phi_a(1)\bar{\phi}_b(2)| + |\phi_b(1)\bar{\phi}_a(2)| = [\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2)][\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

qui est une configuration singulet,

et une autre :

$$|\phi_a(1)\bar{\phi}_b(2)| - |\phi_b(1)\bar{\phi}_a(2)| = [\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_b(1)\phi_a(2)][\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$$

qui est une configuration triplet.

Ces deux configurations comportant un électron sur chacun des atomes représentent des situations covalentes. On voit donc que dans le formalisme VB où plusieurs orbitales sont simplement occupées, chaque configuration est une combinaison linéaire de déterminants. Il s'agit ici encore de respecter le principe d'indiscernabilité des électrons : dans le déterminant (1), l'électron de spin  $\alpha$  est sur l'atome a et le spin  $\beta$  sur b. Il faut donc combiner cette répartition et son opposée pour avoir deux atomes d'hydrogène équivalents.

La configuration singulet covalente a une importance historique particulière puisque c'est la fonction utilisée par Heitler et Lon-

don pour la première étude quantique de la liaison chimique en 1927. Elle leur a permis d'obtenir une courbe de potentiel raisonnable pour l'état fondamental  $^1\Sigma_g^+$  de  $H_2$ , alors que la configuration triplet est une bonne description du premier état triplet  $^3\Sigma_u^+$ . La figure 1 donne l'allure de ces courbes, qui est commune à toutes les liaisons à deux électrons sur deux centres : l'appariement singulet correspond à une liaison stable (dont la stabilité quantitative dépend évidemment de la nature des atomes engagés), alors que le couplage triplet est répulsif. Pour cette raison, dans les molécules polyatomiques, la méthode VB construit des liaisons en couplant les électrons par paires en singulets représentant chacun une liaison localisée de manière tout à fait analogue à la fonction de Heitler et London pour  $H_2$ . Il faut toutefois se souvenir que l'origine physique de la liaison n'est pas dans des interactions entre spins, mais entre distributions de charges électroniques et nucléaires ; il se trouve que les différents états de spin d'un système de deux électrons correspondent l'un à la formation d'une liaison, l'autre à une répulsion mutuelle des atomes.

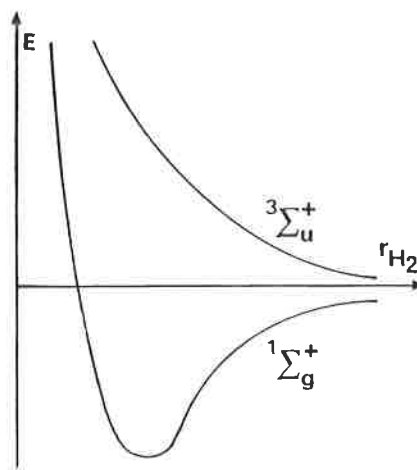


FIGURE 1. - Courbes de potentiel de l'état fondamental singulet et du premier état triplet de  $H_2$ .

## II - Liaisons à deux électrons sur deux centres

### 1. Développement de configurations d'OM en configurations d'OA

Dans cette partie, nous étudierons des cas suffisamment simples pour être traités explicitement. Ce sera l'occasion de comparer en détail les fonctions d'OM et d'OA. Plus précisément, une configuration d'OM peut être développée en combinaison linéaire de configurations d'OA. Nous utiliserons largement cette transformation pour identifier les configurations d'OM en termes de structures résonnantes.

Ce développement utilise la propriété d'un déterminant d'être distributif sur l'addition. On peut donc développer un déterminant d'OM en combinaison linéaire de déterminants d'OA comme si ces déterminants n'étaient que de simples produits d'orbitales ; par exemple, pour la configuration fondamentale  $\sigma^2$  de  $H_2$  :

$$|[\phi_a(1) + \phi_b(1)][\bar{\phi}_a(2) + \bar{\phi}_b(2)]| = |\phi_a(1)\bar{\phi}_a(2)| + |\phi_a(1)\bar{\phi}_b(2)| + |\phi_b(1)\bar{\phi}_a(2)| + |\phi_b(1)\bar{\phi}_b(2)|$$

On peut regrouper cette expression en configurations d'OA : les premier et quatrième déterminants, comportant une orbitale doublement occupée, sont déjà des configurations singulets, et la somme des second et troisième est précisément la configuration covalente que nous avons développée plus haut. L'expression de  $\sigma^2$  en termes de structures résonnantes est donc :

$$\sigma^2 = H_a^+H_b^- + H_a^-H_b^+ + H_a^+H_b^+$$

On voit que le fait d'utiliser des orbitales délocalisées revient à adjoindre des termes ioniques à la fonction de Heitler et London, dans des proportions importantes. Cette fonction OM décrit elle aussi de manière raisonnable la liaison dans  $H_2$ . La courbe de potentiel correspondante est présentée sur la figure 2 (OM) [3] et le tableau 1, avec la courbe Heitler-London (HL). On voit que les deux fonctions conduisent à un minimum lié pour  $H_2$ . En revanche, lorsque la distance entre atomes d'hydrogène augmente, on constate que la fonction OM a une énergie beaucoup trop élevée, pour aboutir à une énergie de dissociation largement supérieure à l'asymptote correspondant à deux radicaux  $H_a$  et  $H_b$ . La fonction HL a une allure plus convenable et tend vers la bonne limite de dissociation. Il s'agit là d'une propriété générale de ces deux types de fonctions d'onde, que nous allons maintenant discuter en détail.

TABLEAU 1. - Energie de dissociation (eV) et distance d'équilibre (Å) de  $H_2$ .

	OM	HL	exact
$D_e$	3,49	3,78	4,75
$R_e$	0,732	0,743	0,741

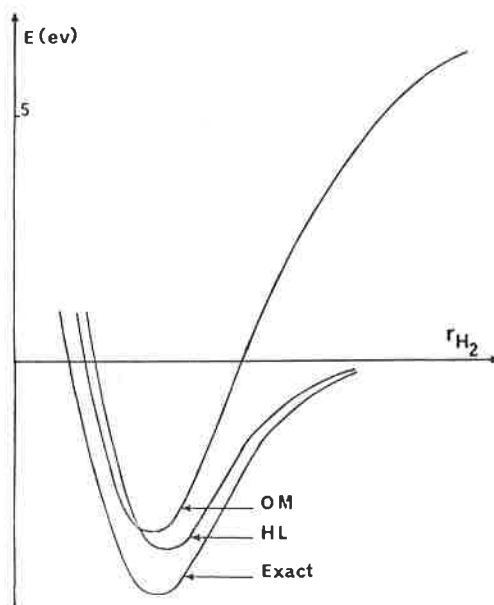


FIGURE 2. - Courbes de dissociation de  $H_2$ .

### 2. Superposition $\sigma^2-\sigma^{*2}$ ; corrélation gauche-droite dans $H_2$

Le comportement pathologique de la fonction d'OM aurait pu être prédit très simplement à partir de sa description en termes

de déterminants VB, deux covalents et deux ioniques. Cette description est indépendante de la distance  $H_a-H_b$ , puisqu'elle est due à la symétrie de l'OM liante, elle-même déterminée par la symétrie de la géométrie moléculaire qui est inchangée au cours d'une dissociation. Lorsque les deux atomes sont infiniment éloignés, on a donc toujours un mélange à poids égaux de formes ioniques et covalentes, ce qui devient une erreur non seulement quantitative mais aussi qualitative : un hydrogène *isolé* est soit cationique, soit radicalaire, soit anionique, mais pas tout en même temps ! Or, nous savons que la dissociation de  $H_2$ , comme celle de toutes les liaisons, produit une paire de radicaux  $H^\cdot$  et non pas une paire d'ions ( $H^+$ ,  $H^-$ ) [4]. Les formes ioniques doivent donc être totalement évacuées à distance infinie. Il faut pour cela assouplir la description de la densité électronique en permettant aux coefficients relatifs des situations covalentes et ioniques de varier avec la distance internucléaire. Comment y parvenir ?

– Si des configurations d'OA sont utilisées, il suffit de combiner les termes ioniques au terme covalent avec un coefficient de mélange  $\mu$  :



$\mu$  devant être déterminé à chaque distance de manière à obtenir la plus basse énergie possible (et dont on sait à l'avance qu'il devra être nul à distance infinie).

– Si l'on utilise des configurations d'OM, le remède est moins intuitif quoique analogue dans son principe. Il faut se souvenir qu'une configuration d'OM n'est pas une description complète de l'état étudié, mais seulement la fonction polyélectronique correcte la plus simple possible construite à partir d'OM. Nous avons choisi  $\sigma^2$  parce qu'elle est la plus basse en énergie, mais il reste possible de construire d'autres configurations satisfaisant les trois conditions du paragraphe I.1. La configuration  $\sigma^*$  est antisymétrique par rapport au centre d'inversion de la molécule et ne peut donc pas être utilisée, d'après la contrainte n° 3 ci-dessus ; en revanche,  $\sigma^{*2}$  est de symétrie g. On peut donc la combiner à  $\sigma^2$  pour obtenir une meilleure description de l'état fondamental. Pour mieux saisir l'effet de ce mélange, on peut développer  $\sigma^{*2}$  en configurations d'OA :

$$\begin{aligned} & |[\phi_a(1) - \phi_b(1)][\bar{\phi}_a(2) - \bar{\phi}_b(2)]| \\ &= |\phi_a(1)\bar{\phi}_b(2)| + |\phi_b(1)\bar{\phi}_a(2)| - |\phi_a(1)\bar{\phi}_b(2)| - |\phi_b(1)\bar{\phi}_a(2)| \\ &= H_a^+H_b^- + H_a^-H_b^+ - H_a^+H_b^- \end{aligned}$$

Il s'agit donc ici encore d'une combinaison linéaire de configurations ioniques et covalente, mais cette fois avec des signes opposés.

La combinaison linéaire de  $\sigma^2$  et  $\sigma^{*2}$  peut s'écrire, de manière générale, et allégée du facteur de normalisation :

$$\sigma^2 - \lambda\sigma^{*2} = (1-\lambda)(H_a^-H_b^+ + H_a^+H_b^-) + (1+\lambda)(H_a^+H_b^-)$$

Le paramètre  $\lambda$  joue ici le même rôle que  $\mu$  dans la fonction VB ci-dessus : moduler l'importance respective des termes covalents et ioniques, de manière à ce que l'énergie de  $\sigma^2 - \lambda\sigma^{*2}$  soit la plus basse possible en chaque point. Pour diminuer le poids excessif des termes ioniques,  $\lambda$  doit être positif et tendre vers 1 à distance infinie. Au voisinage du minimum, leur présence représente la délocalisation des électrons accompagnant la formation de la liaison ; toutefois, on imagine aisément que la répulsion coulombienne entre les électrons est très destabilisante lorsqu'ils sont sur le même centre. Les termes zwitterioniques restent donc toujours nettement minoritaires.

Cette description en termes de structures résonnantes fait ressortir la notion de corrélation électronique : si l'un des électrons est placé sur l'un des centres, l'autre se trouvera de préférence sur l'autre centre. Au contraire, dans la configuration d'OM fondamentale, on dit qu'il n'y a pas de corrélation entre les électrons puisqu'ils ont autant de "chances" d'être voisins qu'éloignés. Ce type de corrélation est généralement appelé "corrélation gauche-droite" pour rappeler qu'elle fait référence à un système à deux centres (d'autres types de corrélation existent, en particulier dans les atomes à plusieurs électrons [5]). Cette façon de prendre en compte la corrélation électronique par mélange de cas limites s'appelle l'interaction de configurations.

### 3. Corrélation électronique et interaction de configurations (IC)

La corrélation électronique, chargée de décrire l'interaction coulombienne répulsive entre toute paire d'électrons, est un concept d'autant plus utile que, précisément, toute corrélation est absente de la fonction d'OM  $\sigma^2$  si couramment utilisée. C'est pourquoi l'énergie de corrélation est définie comme la différence entre calcul exact (superposition de toutes les configurations possibles bâties à partir d'une base d'OA complète [6]) et calcul à la "limite Hartree-Fock" (calcul de la seule configuration fondamentale, avec une base d'OA complète).

La manière la plus directe de tenir compte de la corrélation entre les mouvements des électrons serait d'utiliser l'opérateur de répulsion coulombienne pour déterminer la fonction polyélectronique sans utiliser le formalisme orbitalaire ; cette répulsion assurerait automatiquement que lorsque l'un des électrons se trouve en un point donné, la probabilité d'en trouver un autre au voisinage de ce point est très faible, et a la distribution correcte dans tout l'espace. De tels calculs sont extrêmement lourds à mettre en œuvre, et sont très peu utilisés en pratique. L'interaction de configurations (IC) est donc un substitut à cette méthode. Elle consiste à considérer l'état réel du système comme une superposition de situations limites (situation covalente : "si un électron est au voisinage d'un noyau, l'autre est au voisinage de l'autre", situation ionique : "si un électron est au voisinage d'un noyau, l'autre y est aussi") et à calculer leurs coefficients respectifs de sorte que l'énergie de la fonction totale soit la plus basse possible. La fonction d'onde obtenue est alors le meilleur compromis possible entre ces différentes situations. Si tous les cas limites sont pris en compte dans le mélange (ce qui est le cas de la description de  $H_2$  ci-dessus avec une base d'OA ne contenant qu'une orbitale 1s sur chaque atome), le résultat est équivalent à la description exacte "quand un électron est au point x, la probabilité que l'autre soit au point y est  $P(x, y) = \dots$ ". Ce langage est familier au chimiste, sous les traits de la théorie de la résonance que nous discuterons plus loin.

Le mécanisme de l'IC que nous venons de décrire est commun aux méthodes basées sur les OM et sur les OA. C'est la nature de chaque configuration entrant dans le mélange qui change, et l'exemple de la liaison dans  $H_2$  illustre la lisibilité des configurations VB et, au contraire, la nécessité de décrire les configurations d'OM en termes de configurations d'OA pour en saisir la signification. Lorsque toutes les configurations possibles sont prises en compte, les deux fonctions d'onde sont équivalentes. On voit à quel point les modèles OM et HL sont des points de départ opposés puisque la corrélation électronique est absente dans le premier cas et excessive dans le second.

*En résumé, les caractéristiques à imposer à une fonction d'onde pour décrire correctement une liaison covalente sont : (a) tendre vers une paire de radicaux à distance infinie, et (b) présenter un mélange covalent/ionique à courte distance, dans lequel les formes covalentes sont prépondérantes.*

### 4. Autres liaisons homopolaires à deux électrons sur deux centres

Si la molécule d'hydrogène est, *stricto sensu*, la seule à laquelle le traitement du paragraphe 2 peut s'appliquer, plusieurs autres molécules diatomiques peuvent être considérées comme ayant deux électrons engagés dans une liaison, les autres n'étant pas directement concernés. C'est en particulier le cas des dimères d'alcalins puisque la liaison y mobilise les deux seuls électrons de valence. C'est aussi le cas des dimères d'halogènes si l'on considère qu'en première approximation les paires libres n'interviennent pas. Nous avons vu que le problème essentiel associé à la configuration d'OM fondamentale est son comportement au cours de la dissociation. L'erreur à distance infinie est facile à

évaluer : elle n'est autre que la moitié de la différence entre les énergies des paires d'ions ( $X^+ + X^-$ ) et de la paire de radicaux ( $X^\cdot + X^\cdot$ ), puisque la fonction est mi-covalente, mi-ionique. La différence d'énergie entre ( $X^+ + X^-$ ) et ( $X^\cdot + X^\cdot$ ) est la différence entre potentiel d'ionisation (PI) et affinité électronique (AE) de  $X^\cdot$ . Le *tableau 2* présente les valeurs de AE, PI et leur demi-différence pour quelques atomes.

TABLEAU 2. - Affinité électronique et potentiel d'ionisation d'atomes monovalents (eV).

Atome	AE	PI	$\frac{PI-AE}{2}$
H	0,80	13,60	6,40
Li	0,62	5,39	2,39
Na	0,55	5,14	2,30
F	3,45	17,42	6,99
Cl	3,61	13,01	4,70

On constate que la variation de PI a une amplitude largement supérieure à celle de AE. C'est donc celui-ci qui détermine la tendance : plus le potentiel d'ionisation de  $X^\cdot$  est élevé, plus la différence d'énergie entre  $X^+ + X^-$  et  $X^\cdot + X^\cdot$  est grande et donc la fonction d'OM de  $X_2$  inadéquate à dissociation. Comme l'indique la colonne de droite du *tableau 2*, l'erreur est toujours importante, et plus spécialement pour  $H_2$  et les dihalogènes.

Puisque le problème principal de la fonction d'OM se situe à la limite de dissociation, une manière efficace de le contourner est de prendre en ce point la somme des énergies de chaque atome isolé. L'énergie de liaison est alors la différence d'énergie de la fonction d'OM à l'équilibre et des fonctions des atomes calculés séparément. Toute contamination ionique étant évitée *a priori* à dissociation, on a ainsi une procédure acceptable pour le calcul d'énergie de liaison sans recours à l'IC. Il faut toutefois être conscient de ce que le poids des formes ioniques n'est pas optimal à la distance d'équilibre, ce qui tend à destabiliser la molécule par rapport aux atomes neutres à l'infini. Cette procédure sous-estime donc systématiquement les énergies de liaison. On peut citer le cas célèbre de  $F_2$  pour lequel la fonction d'OM à la limite Hartree-Fock (c'est-à-dire bâtie sur une base d'OA complète, cf. [6]) est *moins* stable que deux radicaux  $F^\cdot$ . La limite de dissociation présente une telle erreur qu'elle "aspire" toute la courbe vers le haut (*figure 3*). Le *tableau 2* indique en effet que

$F_2$  correspond à la plus forte différence PI-AE. De plus, l'AE des halogènes est une grandeur particulièrement difficile à reproduire par le calcul (environ 1,20 eV pour  $F^\cdot$  à la limite Hartree-Fock au lieu de 3,45 eV) d'où le comportement pathologique de la fonction d'OM.

L'IC 2\*2 permet de rétablir l'ordre énergétique correct entre molécule liée et atomes séparés, ce qui montre bien que le problème de la corrélation gauche-droite se pose pour toute la courbe. Mais dans ce cas, le puits de potentiel obtenu après IC 2\*2 n'est que de 12 kcal/mole [7] (au lieu de 38), ce qui montre les limites de l'approximation à deux électrons : pour recouvrer un puits satisfaisant, il est nécessaire d'optimiser le degré de contraction des paires libres selon que l'atome est formellement positif, neutre ou négatif. Il s'agit là de phénomènes exclusivement moléculaires, puisque les termes ioniques disparaissent à l'infini ; ce point illustre le fait que la correction de corrélation n'est pas constante le long d'une courbe de potentiel, qu'elle n'opère pas une simple translation des énergies. Ceci se manifeste non seulement sur les énergies de liaison calculées, mais aussi sur les distances d'équilibre et les fréquences de vibration. Pour clore ce paragraphe sur une note plus optimiste, on peut rappeler que  $F_2$  reste un cas exceptionnel, puisqu'un puits OM existe même pour  $Cl_2$ .

## 5. Extension aux liaisons multiples

Supposons maintenant que deux liaisons, par exemple  $\sigma$  et  $\pi$  entre atomes de carbone dans l'éthylène, relient les deux centres. En ne considérant que ces quatre électrons, le déterminant d'OM fondamental s'écrit :

$$|\sigma\bar{\sigma}\pi\bar{\pi}| = |[(\phi_a + \phi_b)(1)][(\bar{\phi}_a + \bar{\phi}_b)(2)][(\phi'_a + \phi'_b)(3)][(\bar{\phi}'_a + \bar{\phi}'_b)(4)]|$$

En développant ce déterminant, exactement comme dans le cas d'une liaison simple, on obtient une mixture de situations d'ionité variable, telles que :

$$|\phi_a(1)\bar{\phi}_a(2)\phi'_a(3)\bar{\phi}'_a(4)| \quad \text{qui représente } X_a^{2+} X_b^{2+}$$

$$|\phi_a(1)\bar{\phi}_a(2)\phi'_a(3)\bar{\phi}'_b(4)| + |\phi_a(1)\bar{\phi}_a(2)\phi'_b(3)\bar{\phi}'_a(4)| \quad \text{qui représente } X_a^+ - X_b^+$$

$$|(\phi_a(1)\bar{\phi}_b(2) + \phi_b(1)\bar{\phi}_a(2))(\phi'_a(3)\bar{\phi}'_b(4) + \phi'_b(3)\bar{\phi}'_a(4))| \quad X_a = X_b$$

qui est l'analogue de la fonction Heitler-London pour décrire deux liaisons covalentes  $\phi_a - \phi_b$  et  $\phi_c - \phi_d$ , et de divers autres termes.

Ici encore, les deux électrons de chaque paire de liaison sont indifféremment sur le même site ou au contraire éloignés, mais la superposition de deux liaisons aggrave la situation avec l'apparition de termes multi-ioniques. De manière générale, pour une liaison n-uple, on aura un mélange sans nuances de termes covalents, mono-, di-, ..., n-ioniques, d'où une fonction d'OM particulièrement faussée : par exemple, l'énergie de la liaison triple de  $N_2$  est évaluée à 5,34 eV, en utilisant l'énergie des atomes séparés comme limite de dissociation alors que la valeur expérimentale est de 9,90 eV.

Comme précédemment, c'est le mélange de configurations d'OM excitées qui permet à la fois d'éliminer les termes ioniques à grande distance et d'optimiser leur importance à courte distance. La situation devient tout de même assez vite complexe dans la mesure où il faut superposer autant de traitements de type  $H_2$  qu'il y a de liaisons, mais aussi tenir compte de la corrélation interliaisons. En effet, si les situations di-ioniques tête-à-tête  $X_a^+ X_b^{2+}$  sont particulièrement hautes en énergie, les cas où les dipôles sont contraires ( $X_a^- X_b^+$  dans le système  $\sigma$  et  $X_a^+ X_b^-$  dans le système  $\pi$ ) produisent des atomes globalement neutres et sont d'énergies plus basses. Autrement dit, ce qui se passe dans une liaison n'est pas indépendant de ce qui se passe dans les autres,

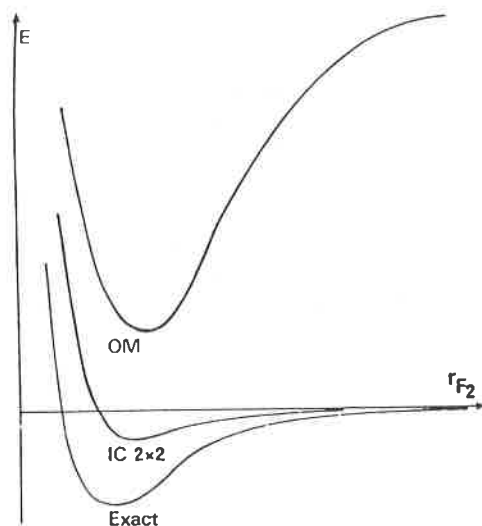


FIGURE 3. - Courbes de dissociation de la molécule  $F_2$ , calculées par trois méthodes : orbitales moléculaires sans IC, avec IC 2\*2 par la méthode MCSCF ; calcul exact (IC totale).



et il faut en réalité corrélérer tous les électrons simultanément.

Dans une description VB, la construction de l'IC pour le traitement de la corrélation gauche-droite est plus naturelle : on construit la fonction polyélectronique en commençant par la configuration covalente (Heitler-London dans chaque liaison), puis des configurations d'ionicté croissante, en gardant les charges atomiques les plus faibles possibles. Cette démarche, plus "chimique" que dans le cadre des OM, permet d'envisager une convergence plus rapide de l'énergie avec la taille de l'IC.

## 6. Liaisons hétéropolaires

Lorsque les deux centres, donc les deux orbitales  $\phi_a$  et  $\phi_b$ , ne sont plus identiques, les structures ioniques ont en charge la description de la polarité de la molécule. Ceci signifie que si A est plus électronégatif que B, la structure  $A^- B^+$  est plus basse en énergie que  $A^+ B^-$  et prend donc une part plus importante dans l'état fondamental. Le traitement des termes ioniques doit être adapté en conséquence.

L'état fondamental s'écrit maintenant comme combinaison linéaire de trois structures indépendantes :

$$X_a^- X_b^- + x X_a^+ X_b^- + y X_a^- X_b^+$$

que l'on peut exprimer sous la forme :

$$X_a^- X_b^- + \frac{x+y}{2} (X_a^+ X_b^- + X_a^- X_b^+) + \frac{x-y}{2} (X_a^+ X_b^- - X_a^- X_b^+)$$

pour mieux faire apparaître deux phénomènes bien distincts dont les structures ioniques doivent rendre compte :

- l'ionicté de la liaison, décrite par le second terme, qui est l'analogue du terme ionique des liaisons homopolaires, décrit la délocalisation des électrons correspondant à la formation d'une liaison covalente et gouverne la polarisabilité de la liaison ;

- la polarité, décrite par le troisième terme, résulte de la différence d'électronégativité des atomes A et B reflétée par la différence des coefficients x et y. Elle gouverne la polarité de la liaison.

En terme d'OM, il faut également mélanger trois configurations :  $\sigma^2$ ,  $\sigma^1 \sigma^1$  et  $\sigma^2$  (IC 3\*3) pour obtenir une description équivalente. L'analyse en configurations d'OA est ici plus complexe

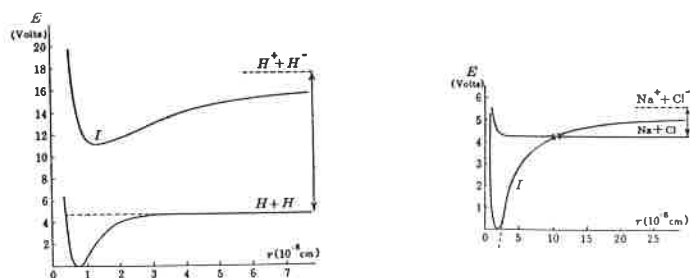


FIGURE 4. - Courbes de dissociations covalentes et ioniques calculées par la méthode de Heitler et London (réf. 4, p. 374).

puisque tous les termes apparaissent mélangés dans chaque configuration d'OM.

La description VB fait apparaître des liaisons purement covalente et purement ionique comme deux extrêmes en fonction des valeurs relatives de x et y. On pourrait ainsi définir un indice de polarité de liaison. On voit à quel point il est arbitraire de considérer liaisons covalentes et ioniques comme intrinsèquement différentes : dans les liaisons homopolaires, les formes ioniques existent mais sont très minoritaires. Dans les liaisons hétéropolaires, leur importance est surtout due à leurs poids inégaux. Enfin, une configuration ionique peut être la plus basse en énergie lorsque la différence d'électronégativité entre A et B est très importante. On peut résumer la comparaison des liaisons ionique et covalente en traçant l'énergie des structures en fonction de la distance interatomique, pour les cas extrêmes de  $H_2$  et  $NaCl$  (figure 4). Le point commun à toutes les liaisons est qu'elles dissocient en une paire de radicaux (en phase gazeuse), la paire d'ions étant proche en énergie pour une liaison polaire et élevée pour une liaison covalente. Lorsque les atomes se rapprochent, l'attraction électrostatique stabilise fortement la (ou les) structure(s) ionique(s), et la rend plus stable que la structure covalente si leur différence d'énergie était faible à distance infinie (cas de  $NaCl$ ). La liaison devient alors essentiellement ionique, alors qu'elle reste essentiellement covalente à toute distance dans le cas contraire ( $H_2$ ). En changeant la nature des atomes, on engendre un spectre de situations intermédiaires entre ces deux cas limites.

## III - Extensions aux molécules polyatomiques

### 1. Quelques points de repère méthodologiques

Les méthodes OM et VB ont pour base commune l'utilisation de déterminants de Slater construits à partir de fonctions monoélectroniques (orbitales). Dans la méthode OM, on cherche d'abord à obtenir la forme optimale d'un déterminant unique en construisant des OM contenant les paramètres variationnels. On peut, éventuellement, construire ensuite une combinaison linéaire de tels déterminants (donc introduire des paramètres variationnels supplémentaires) pour tenir compte de la corrélation électronique par IC. Dans la méthode VB, on garde la forme d'OA simples (court-circuitant ainsi l'étape SCF) pour construire les déterminants, et tous les paramètres variationnels apparaissent comme des coefficients de combinaison linéaire de déterminants.

Si le niveau de calcul le plus usuel reste la détermination des OM (première étape de la méthode OM ci-dessus), prendre en compte la corrélation électronique en superposant des configurations est devenu chose courante dans les calculs de chimie théorique moderne. La mise en œuvre pratique de l'IC prend des formes diverses, mais son principe est presque universellement

adopté aujourd'hui. Les formalismes sous-jacents et les algorithmes numériques ont fait des progrès considérables dans la dernière décennie, et les calculs les plus complets prennent maintenant en compte plusieurs millions de configurations. Ces réalisations sont toutefois exclusivement le cas des méthodes d'OM. Les calculs d'IC VB sont encore le fait d'un nombre d'équipes très limité de par le monde. La raison en est la non-orthogonalité des configurations bâties sur des orbitales non orthogonales, problème crucial dont nous donnerons ici un bref aperçu.

Lorsque des configurations  $\psi_i$  à N électrons sont construites, il est nécessaire, pour évaluer leur interaction, de calculer des intégrales du type  $\int \psi_i H \psi_j d\tau$  où H est l'hamiltonien total de la molécule considérée. Chaque configuration étant une combinaison linéaire de déterminants d'OA  $D_i$ , on a :

$$\int \psi_i H \psi_j d\tau = \int \sum_k c_{ik} D_k H \sum_l c_{jl} D_l d\tau = \sum_k \sum_l c_{ik} c_{jl} \int D_k H D_l d\tau$$

combinaison linéaire d'intégrales entre déterminants. De telles intégrales peuvent à leur tour être développées en combinaisons linéaires d'intégrales entre produits d'orbitales du type :

$$\int \phi_a(1) \phi_b(2) \dots \phi_n(N) H \phi'_a(1) \phi'_b(2) \dots \phi'_n(N) d\tau.$$

L'hamiltonien contenant des termes monoélectroniques  $h(n)$  (énergie cinétique de chaque électron  $n$ , et attraction coulombienne par chacun des noyaux) et biélectroniques  $1/r_{nm}$  (répulsion coulombienne entre deux électrons  $n$  et  $m$ ), on a finalement à calculer deux types d'intégrales : monoélectroniques du type :

$$\int \phi_a(1)\phi_b(2)\dots\phi_n(N) h(1)\phi'_a(1)\phi'_b(2)\dots\phi'_n(N)d\tau \quad (2)$$

et biélectroniques, du type :

$$\int \phi_a(1)\phi_b(2)\dots\phi_n(N) (1/r_{12})\phi'_a(1)\phi'_b(2)\dots\phi'_n(N)d\tau \quad (3)$$

Chacune de ces intégrales peut être factorisée. Par exemple (3) se factorise en une partie correspondant aux électrons 1 et 2 reliés par l'opérateur  $1/r_{12}$ , une partie correspondant à l'électron 3 sur lequel cet opérateur n'agit pas, etc., et prend la forme :

$$\int \phi_a(1)\phi_b(2)(1/r_{12})\phi'_a(1)\phi'_b(2)d\tau_{12} \times \int \phi_c(3)\phi'_c(3)d\tau_3 \times \dots \times \int \phi_n(N)\phi'_n(N)d\tau_N$$

Autrement dit, mis à part le premier terme qui représente la répulsion coulombienne des électrons 1 et 2, on a affaire à un produit d'intégrales de recouvrement qui valent toutes 0 ou 1 si les orbitales sont orthonormées, de sorte qu'un grand nombre de termes du type (3) sont nuls tandis que les autres se réduisent à une intégrale bi- (ou mono-) électronique. En revanche, les OA n'étant en général pas orthogonales, toutes les intégrales du produit ci-dessus sont en général différentes de 0 et de 1, et doivent donc être calculées, stockées, puis tous les termes recombinaés, d'où un surcroît de calcul considérable. Les règles classiques de calcul des intégrales entre déterminants, dites règles de Slater, doivent être reformulées en conséquence. Les formules résultantes, appelées règles de Löwdin, sont sensiblement plus complexes.

Dans ces conditions, la tentation est grande de revenir aux règles de Slater en orthogonalisant les OA avant tout calcul. Toutefois, cette procédure conduit à les mélanger entre elles, donc à les délocaliser partiellement. L'interprétation en termes de structures résonnantes reste-t-elle alors possible ? La réponse est clairement négative. Slater [8] a montré qu'avec une fonction Heitler-London bâtie sur des OA orthogonalisées,  $H_2$  n'est pas une molécule stable ! Même dans les systèmes  $\pi$  où le recouvrement des OA est faible, l'orthogonalisation obscurcit complètement l'interprétation de la fonction d'onde et enlève à la méthode son attrait principal [9].

Une approche plus réaliste, popularisée par la méthode "generalized valence bond" (GVB) [10], consiste à rendre chaque OA orthogonale à toutes les autres sauf celle avec laquelle elle forme une liaison. Cette méthode a de nombreux avantages sur le plan technique : elle fournit des fonctions d'onde tenant relativement bien compte de la corrélation électronique, tout en restant d'une complexité raisonnable. Cependant, les orbitales qu'elle utilise sont nécessairement délocalisées sur plusieurs centres, ce qui rend l'interprétation peu claire en termes de structures résonnantes, bien que beaucoup moins catastrophique que dans le cas des OA totalement orthogonalisées. Dans ce qui suit, nous nous restreindrons à la méthode VB classique, dans laquelle les OA n'ont aucune contrainte d'orthogonalité. Le problème d'interprétation ne se pose pas dans ce cas, puisque les structures VB ainsi définies constituent le concept mathématique le plus proche de l'idée de schéma de liaison en chimie.

Il faut remarquer que l'oubli presque complet de VB pour les raisons d'ordre pratique mentionnées plus haut (que l'on retrouve comme point final à l'exposé de la méthode dans la plupart des livres de chimie théorique) a bloqué en retour pendant les dernières décennies le développement des algorithmes, d'où un mécanisme en chaîne qui n'a cessé que récemment, lorsque les avantages spécifiques de la méthode VB lui ont valu un regain de popularité (et aussi parce que le développement des ordinateurs rend caduques bon nombre de limitations d'ordre pratique).

Comme dans le cas simple des molécules à deux électrons sur deux centres, l'espace de fonctions d'onde engendré par l'ensemble des configurations d'OM est le même que celui qu'engendrent les configurations d'OA. Il s'agit donc de deux façons diffé-

rentes d'aborder chaque problème qui convergent vers la même limite exacte lorsque l'IC inclut toutes les configurations possibles dans un cas comme dans l'autre. Or, l'analyse d'IC tronquée est intéressante à deux titres :

- Au-delà d'une certaine taille de molécule, qui est très faible et d'intérêt chimique très limité, l'IC totale est et restera impossible. On peut la chiffrer typiquement à plusieurs milliards de configurations. Il est donc important d'obtenir une convergence rapide de la grandeur étudiée avec l'extension de l'IC, et le choix d'un type d'orbitales est déterminant à cet égard. Nous avons vu que, dans le cas de liaisons multiples, la méthode VB fournit un meilleur point de départ et une façon plus rationnelle de sélectionner les configurations excitées importantes.

- Un calcul incluant un petit nombre de configurations peut être mis au point *a priori*, puis discuté *a posteriori*, sur la base de concepts physiques et/ou chimiques généraux. Le calcul s'insère alors dans une démarche d'ensemble. Il est significatif, à cet égard, que l'interprétation du rôle des configurations d'OM se fasse en termes de configurations d'OA. De manière générale, la méthode VB permet d'appréhender beaucoup plus simplement le rôle de la corrélation électronique dans les molécules. Au contraire, un calcul d'IC très poussé devient rapidement une "boîte noire" dont on tire seulement quelques valeurs numériques.

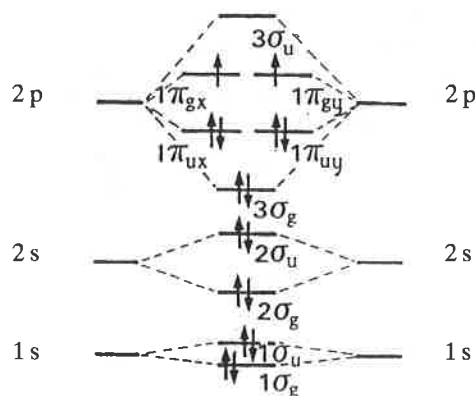
Sur ces deux plans, la méthode VB semble présenter des avantages non négligeables par rapport aux méthodes d'OM + IC. "Semble" seulement, parce que les arguments qualitatifs, qui sont essentiellement des extensions des discussions des paragraphes précédents, ne sont encore corroborés que par des calculs en nombre limité [11].

Nous allons maintenant voir comment il est possible de construire une fonction d'onde VB pour quelques exemples de molécules polyatomiques simples.

## 2. L'état fondamental triplet de $O_2$

Il peut sembler paradoxal d'exclure  $O_2$  des molécules diatomiques ; il se trouve que cette molécule a un statut particulier, puisque la multiplicité de spin triplet de son état fondamental  ${}^3\Sigma_g^-$  a été historiquement une casserole des plus bruyantes à traîner pour la méthode VB. La raison en est précisément que sa structure électronique ne peut pas être décrite en termes de liaisons à deux électrons sur deux centres.

Si l'on construit les OM de  $O_2$ , la configuration fondamentale est représentée par :

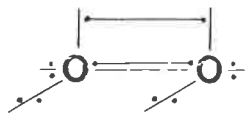


qui peut s'écrire  $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_x^4 1\pi_y^2$ .

Le terme  $1\pi_g^2$  est constitué d'une paire ( $\pi_{gx}, \pi_{gy}$ ) d'OM dégénérées, dans lesquelles il faut répartir deux électrons ; la règle de Hund indique que la multiplicité de spin maximale, un triplet dans le cas de deux électrons, sera celle de l'état fondamental.

La méthode OM fournit donc une explication particulièrement concise et élégante de cette particularité de  $O_2$ .

Si l'on utilise de manière automatique le principe de construction de la fonction VB par superposition du plus grand nombre possible de singulets locaux, on obtient le schéma de liaison suivant :



dans lequel une liaison  $\sigma$  et une liaison  $\pi$  sont formées. Les autres électrons de valence formant des paires libres, l'état fondamental est cette fois singulet d'où l'échec de cette approche simple. On peut en fait aisément deviner l'existence d'un problème dans un tel schéma : si la construction d'un singulet entre deux électrons  $\pi$  correspond effectivement à une stabilisation, l'autre système  $\pi$  est occupé par quatre électrons, en interaction particulièrement destabilisante. Il est plus avantageux de former deux interactions à trois électrons, donnant lieu chacune à une énergie de liaison partielle ; pour éviter une répulsion excessive, sur chaque atome cette fois, on place deux électrons dans le système x sur un atome et deux dans le système y sur l'autre, pour obtenir la distribution électronique suivante :

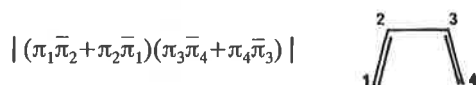


Les deux électrons non appariés étant dans deux orbitales orthogonales, la règle de Hund joue ici aussi et on obtient la multiplicité de spin correcte, finalement sans plus de peine en VB qu'en OM. La raison de l'échec initial se trouve dans une application "aveugle" du mode de construction de la fonction VB la plus stable, par appariement des électrons par paires dans des états singulets. Lorsqu'il existe des interactions fortes avec d'autres électrons, une inspection préalable des différents modes de couplage possibles se révèle nécessaire.

### 3. Le système $\pi$ du butadiène

Le mode de construction des fonctions d'onde moléculaires, exposé jusqu'ici, qui privilégie la formation de liaisons locales à deux électrons, semble contradictoire avec l'existence de la délocalisation électronique. Il est en fait bien connu que lorsque la délocalisation est importante, il faut faire intervenir une (ou plusieurs) autres structures résonnantes. L'exemple du système  $\pi$  du butadiène permet d'illustrer simplement comment ceci se traduit en termes de fonction d'onde.

La structure principale dans laquelle les électrons des centres 1 et 2 d'une part, 3 et 4 d'autre part sont couplés en singulets est décrite par la fonction suivante :



(Les électrons  $\sigma$  forment un "cœur" fixe, omis ici pour simplifier les expressions) qui est un simple produit antisymétrisé de fonctions de liaisons à deux électrons telles que nous les avons vues plus haut.

Lorsque plus de deux électrons se trouvent dans des orbitales différentes simplement occupées, on peut montrer qu'il existe plusieurs façons linéairement indépendantes de les coupler par paires. Dans le cas du butadiène, il y en a deux et la seconde est le diradical 1-4 :

$$|(\pi_1\bar{\pi}_4 + \pi_4\bar{\pi}_1)(\pi_2\bar{\pi}_3 + \pi_3\bar{\pi}_2)|$$



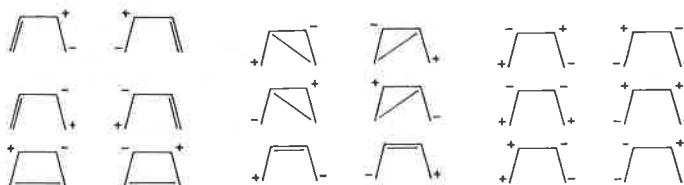
c'est-à-dire deux liaisons 1-4 et 2-3. La "liaison" 1-4, très étirée, représente une énergie d'interaction très faible, bien que son écriture formelle soit identique à celle d'une liaison courte (comme nous l'avons vu pour l'allongement de la liaison de  $H_2$ ).

Puisque les électrons d'une paire ont toujours des spins opposés, la structure principale du butadiène impose des spins opposés sur 1 et 2 d'une part, et sur 3 et 4 d'autre part. En revanche, aucune relation ne lie les spins de 2 et 3 ni ceux de 1 et 4. Introduire la seconde structure covalente revient précisément à les corrélérer partiellement. On voit que la résonance introduit un ordre de spin [12]. De manière générale, la situation la plus favorable (donc celle qui prévaut dans l'état fondamental) est celle qui maximise le nombre d'alternances de spins alpha et bêta entre plus proches voisins, pour minimiser la répulsion d'échange entre spins parallèles. Dans le butadiène, il s'agit de :



L'ordre de spin est important puisqu'il détermine les propriétés magnétiques de la molécule.

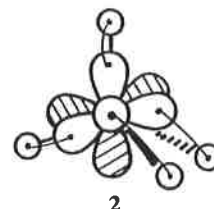
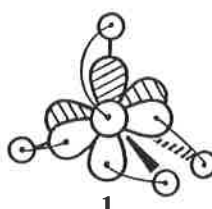
Le second aspect de la résonance est la généralisation de la corrélation gauche-droite des liaisons à deux électrons, c'est-à-dire l'importance relative des structures covalentes et zwitterioniques. Le nombre de structures résonnantes, donc la complexité du problème, croît très rapidement avec le nombre d'électrons. Pour le butadiène, on peut construire des structures monoioniques à charges contiguës, obtenues par ionisation d'une liaison covalente, des structures monoioniques à charges éloignées, et enfin diioniques :



Il y a en tout vingt structures pour le butadiène. On peut anticiper des poids faibles pour les diioniques ; il est plus difficile de deviner à quel point les interactions électrostatiques favorables dans celles où les charges sont alternées compensent la perte de deux liaisons covalentes. L'optimisation de leurs poids relatifs entraîne l'établissement d'un ordre de charge. Celui-ci correspond aux charges pi atomiques nettes, donc gouverne la polarité des liaisons, mais aussi leur polarisabilité qui est d'autant plus grande que la liaison est plus zwitterionique.

### 4. Hybridation : le méthane

Le carbone, pour former quatre liaisons avec chacun des atomes d'hydrogène dans le méthane, met en jeu ses quatre OA  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  et  $2p_z$ . La manière la plus directe de construire une fonction d'onde VB est de former des couplages singulets entre ces quatre OA du carbone et les quatre OA  $1s$  des atomes d'hydrogène :

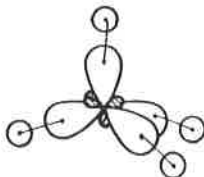


etc.



A priori, l'électron de chaque atome d'hydrogène peut être couplé à un électron dans chacune des quatre OA du carbone (même si certains couplages sont de toute évidence privilégiés par un meilleur recouvrement des OA, tel que le couplage  $p_z-s$  dans 2). Si toutes ces possibilités sont prises en compte, la description qualitative du méthane devient extrêmement complexe.

Il est possible de combiner au préalable les OA du carbone pour former de nouvelles orbitales ayant chacune une directionnalité optimale vis-à-vis de l'un des hydrogènes, de telle sorte qu'un seul couplage soit très largement prépondérant.



Un calcul complet nécessiterait, comme précédemment, le mélange de tous les couplages possibles, mais la description qualitative est grandement simplifiée. De telles orbitales sont appelées des hybrides et sont largement utilisées, en particulier pour l'enseignement de la structure géométrique des molécules. Il

convient, toutefois, de bien cerner la nature et les limitations de l'utilisation des orbitales hybridées. Deux points sont particulièrement importants :

a) On peut associer des énergies aux OA "pures" 2s, 2p, etc. d'un atome, dans le cas de la théorie du champ autocohérent, parce qu'elles sont solutions d'une équation de Schrödinger approchée (cf. paragraphe I-1). Il n'en est pas de même avec les orbitales hybridées auxquelles aucune énergie ne doit être associée [13], et qui ne peuvent donc pas être utilisées dans les diagrammes usuels d'interactions entre OA. Pour la même raison, le théorème de Koopmans, qui permet le calcul simple des potentiels d'ionisation, ne s'applique pas aux orbitales hybridées.

b) La détermination usuelle des hybrides se fait *en admettant* une certaine géométrie, et en cherchant des combinaisons linéaires orthogonales des OA, de directions appropriées. Par conséquent, la directionnalité des hybrides ne permet pas de prédire, ni de retrouver, la géométrie tétraédrique du méthane, ni d'aucune autre molécule.

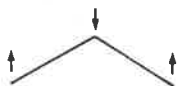
En revanche, dans un calcul VB où aucune contrainte d'orthogonalité n'est imposée a priori, l'utilisation d'hybrides ne représente pas une approximation *per se*, à condition de construire un mélange s-p optimal *par la méthode variationnelle*. La forme des hybrides n'étant, de plus, pas fixée par une contrainte de symétrie a priori, il est possible d'optimiser la géométrie moléculaire.

## IV - La résonance dans les molécules conjuguées

La propriété caractéristique des molécules conjuguées est de posséder plusieurs structures résonnantes de basse énergie. L'usage courant est de se limiter à ces structures principales ; nous allons d'abord rappeler sur un exemple que cette approche peut effectivement permettre d'appréhender simplement certains faits observés, puis développer plus complètement la "théorie" de la résonance pour insister particulièrement sur ses limites souvent méconnues (qui lui valent son statut de "théorie entre guillemets").

### 1. Polarisation de spin dans les radicaux allyliques

Une conséquence immédiate de l'ordre de spin apparaît dans les radicaux libres : la polarisation de spin. Les spectres RPE des radicaux allyliques mettent, par exemple, en évidence que leur distribution de spin n'est pas uniforme, mais inversée entre les atomes terminaux et l'atome central, dont la densité de spin est faible mais non nulle. Cette composante sur l'atome central ne peut pas s'expliquer simplement avec une fonction d'OM, alors qu'une fonction VB retenant seulement les deux structures covalentes en rend bien compte. La polarisation de spin provient de la prépondérance de la distribution à alternance maximale :



Comment décrire ce phénomène à l'aide de structures résonnantes ? La distribution de spin ci-dessus correspond à un déterminant de Slater,  $|p_1\bar{p}_2p_3|$ . Chaque structure résonnante étant une combinaison linéaire de tels déterminants, il suffit de chercher le mélange qui favorise celui-ci :

$$I \quad |(p_1\bar{p}_2 + p_2\bar{p}_1)p_3| = |p_1\bar{p}_2p_3| - |\bar{p}_1p_2p_3|$$

$$II \quad |p_1(p_2\bar{p}_3 + p_3\bar{p}_2)| = |p_1p_2\bar{p}_3| - |p_1\bar{p}_2p_3|$$

où les parenthèses permettent de mieux faire apparaître les couplages singulets qui correspondent aux liaisons (on rappelle qu'un déterminant change de signe lorsqu'on en inverse deux colonnes). On constate que le déterminant recherché est présent dans I et II. La combinaison I-II, dans laquelle ces contributions s'ajoutent, correspond donc à l'état fondamental :

$$(2|p_1\bar{p}_2p_3| - |\bar{p}_1p_2p_3| - |p_1p_2\bar{p}_3|)$$

La population de spin sur chaque centre s'obtient en sommant les carrés des coefficients des déterminants, avec un signe + si le spin de ce centre est  $\alpha$  dans ce déterminant et - s'il est  $\beta$ . On obtient ainsi la distribution suivante :

$$+2/3 \quad -1/3 \quad +2/3$$

qui traduit la tendance observée expérimentalement en RPE. Toutefois, cette polarisation est excessive et serait atténuée par l'adjonction de structures VB ioniques.

### 2. Une version simplifiée : la "théorie" de la résonance

Revenons pour un temps à l'histoire. La première description quantique de la liaison chimique a été celle de Heitler et London en 1927, que nous avons vue au chapitre II, bientôt suivie, en 1928, du traitement d'OM de Hund et Mulliken. Si la méthode VB a ensuite connu son âge d'or pendant les années 30 avec les travaux de Pauling, Eyring et quelques autres, c'est à la fois parce qu'elle représentait une application réussie de la nouvelle théorie quantique à la liaison chimique et parce qu'elle était la traduction formelle de l'écriture de formules développées, introduite auparavant par Lewis, dont l'usage se répandait rapidement. Plus qu'une méthode théorique parmi d'autres, elle pouvait devenir le langage commun aux expérimentateurs et aux théoriciens.

A partir des années 40 se produisit une double évolution : les difficultés techniques rappelées plus haut constituaient un lourd handicap pour les développements théoriques alors que Coulson, Longuet-Higgins et Lennard-Jones développaient une méthode d'orbitales moléculaires simple et particulièrement efficace [14]. La méthode VB tombait alors dans un oubli presque complet en tant que formalisme sous-tendant des calculs théoriques fins. En même temps, ses liens étroits avec les structures de Lewis en faisaient un outil central de discussion qualitative de structure et de réactivité en chimie organique, qui reste constamment utilisé aujourd'hui sous le nom de "théorie de la résonance".

Cette théorie se présente comme une approche VB assortie de deux hypothèses simplificatrices :

– on peut se limiter aux structures dites "classiques", c'est-à-dire à celles qui correspondent au nombre maximal de liaisons entre plus proches voisins. Ceci exclut, en particulier, les structures zwitterioniques et les structures covalentes à liaisons longues, telles que les structures de Dewar pour le benzène. Cette approximation, souvent satisfaisante, souffre d'exceptions notables. On manque ainsi la description correcte de l'état fondamental de  $O_2$ , des dipôles 1,3 allyliques, etc. ;

– la stabilisation par résonance est d'autant plus forte qu'il y a plus de structures de basse énergie. Ce point peut être décomposé :

(a) s'il y a deux structures "fondamentales", dégénérées en énergie comme dans le benzène, la stabilisation est plus forte que si l'une des deux est de plus haute énergie. Ce point a conduit Pauling à prévoir une résonance analogue dans le cyclobutadiène et le benzène...

(b) la stabilisation est d'autant plus forte que le nombre de structures est plus grand. On explique ainsi la plus grande stabilité du phénanthrène (cinq structures) que de l'anthracène (quatre structures).

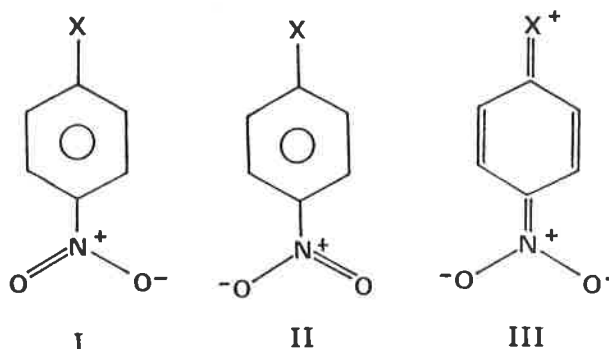
En fait, comme l'ont fait originalement remarquer Dewar et Longuet-Higgins [15], aucune de ces règles n'a de justification théorique solide, et nous avons cité quelques-uns des cas pour lesquels les prédictions que l'on en tire sont effectivement erronées. La "théorie" de la résonance se présente donc comme une version simplifiée de la théorie valence bond, mais ses approximations spécifiques, considérées comme nécessaires pour en faire un outil pratique pour le chimiste, en font plutôt une méthode ad hoc sans réel fondement théorique. De fait, elle est surtout utilisée pour expliquer a posteriori des phénomènes bien connus, comme moyen mnémotechnique et comme outil d'enseignement. Nous allons voir maintenant, sur un exemple, que sa mise en œuvre pratique est elle aussi loin d'être exempte de difficultés.

### 3. Un problème parfois délicat ; le choix des structures résonnantes

Puisque les bases formelles de la théorie de la résonance sont minces, il faut trouver une autre façon de justifier l'emploi de certaines structures résonnantes seulement. C'est à cette condition que cette "théorie" pourrait fournir autre chose que des explications a posteriori de réalités expérimentales bien établies. Le choix des structures est généralement basé sur des grandeurs expérimentales telles que moment dipolaire, déplacements chimiques en RMN, barrières à la rotation autour de certaines liaisons, ou tout simplement la géométrie de la molécule. Nous allons dans ce paragraphe illustrer la difficulté d'un tel exercice.

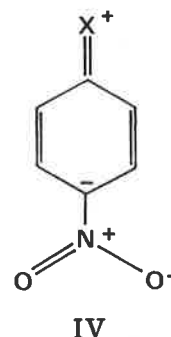
La discussion de la structure électronique des nitrobenzènes

substitués en positions para par un groupe donneur d'électrons  $\pi$  est généralement basée sur les structures I à III :



En fait, invoquer III n'est pas la meilleure manière de décrire les propriétés de ce type de molécule [16].

Le premier argument est le moment dipolaire élevé de ces molécules : environ 6,5 D pour la nitroaniline, 4,5 D pour le nitro-phénol. Il faut donc faire intervenir une forme mésomère de moment dipolaire très élevé en plus de I et II. Mais III n'est pas la seule possible : son moment vaut 32 D, alors que celui de IV vaut 23 D, ce qui est bien suffisant.



Le fait que la liaison C=N soit plus courte dans la p-nitroaniline que dans le nitrobenzène ne nécessite pas la présence d'une double liaison. Une liaison ionique comme dans IV est en fait plus proche, en longueur, d'une liaison double que d'une liaison simple, à cause des termes électrostatiques d'attraction.

Le point fort de l'argumentation habituelle est basé sur la comparaison de déplacements chimiques avec ceux de l'aniline et du phénol en RMN de  $^{15}N$  et de  $^{17}O$ , qui indiquent une diminution de la densité électronique entourant l'azote et une augmentation de celles des oxygènes. Toutefois, une fois encore, ces observations sont également compatibles avec IV, qui présente aussi une charge positive sur l'azote, alors que l'augmentation de densité autour des oxygènes est liée au fait que le groupe nitro devient plus zwitterionique (polarisé par la charge négative du carbone voisin). La question qui se pose est tout simplement : existe-t-il un moyen de trancher entre III et IV ? Ce moyen existe, c'est la RMN du  $^{13}C$ . En effet, il ressort de la discussion précédente que la seule différence nette entre III et IV est la charge négative portée par le carbone ipso au groupe nitro dans IV, absente dans III. L'apparition de cette charge implique une variation de déplacement chimique en RMN du  $^{13}C$ . On constate que cette variation existe effectivement, ce qui permet d'établir que IV est le complément correct de I et II pour la description de la structure électronique de ce type de molécule.

## V - Réactivité chimique : diagrammes de corrélation valence bond

### 1. Description VB d'une réaction chimique.

#### Électrons actifs

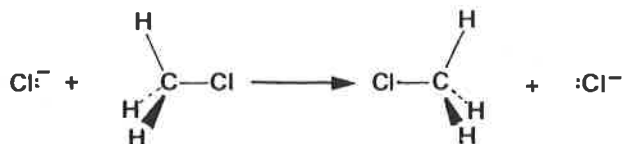
Tout comme un diagramme d'OM constitue un lien entre OM des réactifs et OM des produits, il est possible de donner une description d'une réaction chimique en termes de transformation de structures résonnantes. Cette idée est ancienne [17], et semble particulièrement adaptée à certaines réactions comme le réarrangement de Cope :



On est naturellement tenté de considérer cette réaction comme analogue à l'interconversion des deux structures de Kekulé du benzène. Nous allons voir que cette idée sous-tend en fait une méthode générale d'approche de la réactivité chimique : *les réactifs sont décrits par une structure résonnante, les produits par une seconde, et le mécanisme réactionnel est dominé par leur interconversion.*

Il nous faut au préalable définir une notion particulièrement utile, celle d'électron actif. Les discussions des sections précédentes, concernant les seuls électrons  $\pi$  des molécules conjuguées, illustrent bien cette notion : les électrons actifs sont ceux qui sont impliqués dans les phases essentielles du phénomène étudié. Il ne faudrait pas penser pour autant que l'on distingue réellement les électrons les uns des autres, ce qui serait contraire au principe d'indiscernabilité rappelé plus haut ; on considère "ceux des électrons qui forment le système  $\pi$ ", et tous y participent partiellement via l'antisymétrie imposée à la fonction d'onde. Ce que l'on choisit, ce sont les atomes et, sur ces atomes, les OA qui sont impliqués dans la réaction, avec le nombre global d'électrons à y répartir. Il faut insister sur le fait que les OM, étant délocalisées sur l'ensemble du squelette nucléaire, ne permettent généralement pas de faire une telle sélection, alors qu'elle entre très naturellement dans le cadre VB. Cette différence sera un élément important lors de la comparaison des deux méthodes [18].

La notion d'électron actif est également opérante en réactivité. Considérons la réaction  $S_N2$  d'un nucléophile simple tel que  $Cl^-$  sur un substrat méthylé tel que  $CH_3Cl$ .



Tous les électrons de valence ressentent fortement le processus réactionnel, mais peu d'entre eux voient leur statut fondamentalement modifié. Par exemple, le mouvement d'inversion autour du carbone est capital, mais la nature des liaisons C-H reste approximativement inchangée au cours de ce mouvement. La description du phénomène essentiel requiert seulement les quatre électrons impliqués dans la rupture et la formation de liaisons : la paire libre du nucléophile et la paire de liaison carbone-nucléofuge. On peut donc se contenter, au moins de manière qualitative, de suivre l'évolution des quatre électrons actifs, les autres s'adaptant à chaque instant de manière à leur créer les conditions favorables à la formation des produits. *De manière générale, les électrons actifs sont ceux des liaisons formées ou rompues au cours de la réaction.*

Il nous faut maintenant adopter une démarche générale pour décrire l'interconversion de deux structures résonnantes. Une telle démarche a été proposée par Shaik, il y a quelques années,

sous la forme de diagrammes de corrélation VB [19].

Le principe de base de tout diagramme de corrélation est de mettre en relation certaines propriétés connues des réactifs et des produits d'une réaction, pour obtenir des informations sur les propriétés des états intermédiaires mal connus : états de transition, intermédiaires réactionnels, etc.

Dans les diagrammes de Woodward et Hoffmann, les propriétés considérées sont la symétrie et l'ordre énergétique des OM. Dans les diagrammes de Shaik, il s'agit du mode de couplage des électrons dans chaque structure résonnante, et de l'ordre énergétique de ces structures. Le schéma ci-dessus représente ainsi les deux structures résonnantes essentielles du système  $(ClCH_2Cl)^-$ , et l'on suivra l'évolution énergétique de chacune des structures au cours de la réaction.

### 2. La réaction $S_N2$

Nous pouvons maintenant illustrer la construction et l'utilisation d'un diagramme de corrélation VB sur l'exemple d'une réaction du type :



La structure principale des réactifs comprend deux électrons couplés en un singulet de spin sur le nucléophile, et deux électrons également couplés formant la liaison R-X. En maintenant ces couplages jusqu'à la géométrie des produits, on obtient une liaison covalente RX infiniment longue (donc d'énergie nulle, le couplage singulet de ces deux électrons devenant une entité mathématique sans conséquence énergétique) et une paire d'électrons dans la liaison XR à sa distance d'équilibre. Au cours de la déformation, on a donc rompu une liaison covalente et formé une liaison XR à trois électrons, c'est-à-dire un radical anion ; il y a donc une perte d'énergie (figure 5a). Une corrélation exactement symétrique peut être tracée pour la seconde structure résonnante (figure 5b). Pour les réactifs, comme pour les produits, la configuration excitée correspond au transfert d'un électron de  $X^-$  vers RX. La différence d'énergie entre les configurations est donc égale au potentiel d'ionisation de  $X^-$  ( $PI_{X^-}$ ) diminué de l'affinité électronique de RX ( $AE_{RX}$ ).

Lorsque les deux courbes sont superposées, elles se croisent au voisinage de l'état de transition, et le croisement est évité à cause de l'interaction des deux structures, donnant naissance à deux états hybrides de résonance. Pour mieux saisir la signification de ce croisement évité, suivons l'état fondamental le long du chemin

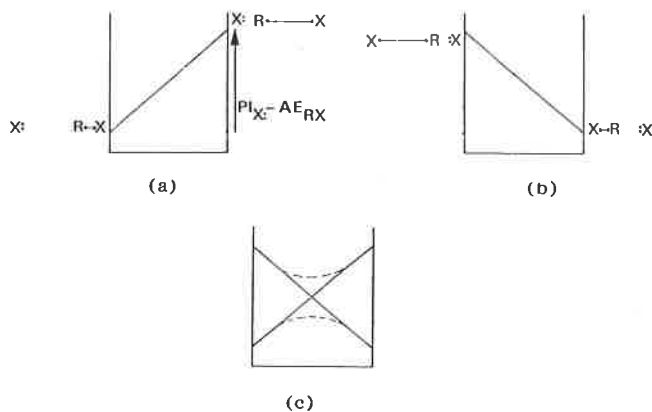


FIGURE 5. - Diagramme valence-bond d'une réaction de type  $S_N2$  ; (a) courbe Heitler London des réactifs ; (b) courbe Heitler London des produits ; (c) en pointillés, les courbes adiabatiques.

réactionnel. Il est initialement confondu avec la structure dominante des réactifs, qu'il suit de près pendant leur approche. Au cours de cette première phase de la réaction, la géométrie de la supermolécule est de moins en moins favorable à cette structure dont l'énergie monte, alors qu'à l'opposé la structure excitée voit son énergie baisser. C'est la phase d'activation qui cause l'apparition d'une barrière énergétique. Puis, lorsque les énergies des deux structures deviennent proches, un fort mélange apparaît et l'état fondamental change de nature pour être, après le croisement, constitué essentiellement de la structure résonnante des futurs produits, qu'il suit ensuite jusqu'à s'y identifier. Mathématiquement, on a un état fondamental de la forme :

$$\Psi = a_1\Phi_1 + a_2\Phi_2$$

où  $\Phi_1$  et  $\Phi_2$  sont les structures résonnantes "de départ" et "d'arrivée", le couple de paramètres  $(a_1, a_2)$  passant de  $(1,0)$  à  $(0,1)$  avec une variation prononcée au voisinage du croisement.

On voit que la configuration excitée des réactifs  $\Phi_2$  est celle qui les prépare à se transformer en produits. En termes énergétiques, c'est par elle que se produit la stabilisation du produit, et les déformations des réactifs, donc la barrière d'activation, sont dues à la nécessité d'abaisser son énergie jusqu'à celle de  $\Phi_1$ .

Ce modèle dégage donc un indice de réactivité : la hauteur énergétique de la configuration excitée des réactifs par rapport à leur configuration fondamentale. Plus cette différence est élevée, plus les distorsions des réactifs nécessaires pour l'annuler sont coûteuses en énergie, donc plus la barrière d'activation est élevée. L'intérêt de ce type de diagramme, basé sur des configurations et non sur des orbitales, est de permettre d'exprimer cet indice de réactivité en termes de paramètres physiques des molécules concernées, ici une différence de potentiels d'ionisation et d'affinités électroniques.

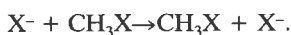
Pour caractériser complètement le diagramme VB, deux autres paramètres sont nécessaires : la courbure des traits de corrélation et l'amplitude de l'évitement de leur croisement. Considérons la courbe de corrélation faisant passer de la configuration excitée des réactifs ( $X^{\cdot}/R-X^{\cdot}$ ) à la configuration fondamentale des produits ( $X-R/X^{\cdot}$ ). L'énergie de la structure excitée des réactifs sera d'autant plus rapidement abaissée que la liaison XR se formera plus facilement. On peut prévoir quantitativement ceci en considérant les deux structures résonnantes représentant le radical anion :  $R^{\cdot}X$  et  $R^{\cdot}X$  de poids respectifs  $W_R$  et  $W_X$ . La formation de la liaison X-R sera donc facilitée par la localisation de l'électron radicalaire sur R. Ainsi, si le nucléofuge est peu électro-négatif, cet électron sera moins accessible pour former une liaison avec le nucléophile et la descente en énergie sera plus lente. Le point de croisement des courbes VB sera plus élevé et donc aussi la barrière d'activation. Enfin, le troisième paramètre est l'amplitude d'évitement du croisement, c'est-à-dire la stabilisation par résonance. Il est difficile de l'évaluer quantitativement, mais Shaik et Pross ont montré que la réactivité  $S_N2$  peut être rationalisée en supposant ce terme constant [19].

Le tableau 3 illustre l'exploitation du diagramme VB pour la

TABLEAU 3. - Facteurs de réactivité pour des réactions identités de type  $S_N2$  (énergies en kcal/mol).

X	$PI_X - AE_{RX}$	$W_R$	$E^*$ théor. (Wolfe)	$E^*$ exp. (Brauman)
Cl	113	0,251	5,5	10,2
F	135	0,242	11,7	26,2
HS	95	0,340	15,6	-
HO	109	0,357	21,1	-
HCC	145	0,362	50,4	41,2
NC	159	0,309	43,8	35,0
H	84	0,720	52,0	-

compréhension des tendances de réactivité  $S_N2$  de type :



Le modèle prévoit que la barrière d'activation  $E^*$  varie dans le même sens que  $PI_X - AE_{RX}$  à  $W_R$  constant, et dans le même sens que  $W_R$  à  $PI_X - AE_{RX}$  constant. La comparaison avec les calculs théoriques de Wolfe *et al.* et les valeurs expérimentales en phase gazeuse de Brauman *et al.* confirme tout à fait ces tendances.

De nombreux autres aspects de la réactivités  $S_N2$  ont pu être rationalisés par ce modèles, en particulier concernant les réactions non symétriques et les effets de solvant [19].

### 3. Réactions radicalaires

Considérons le cas le plus simple de réaction de substitution,  $H + HD \rightarrow H_2 + D$ , où le deutérium sert uniquement à différencier réactifs et produits. Le principe de construction du diagramme VB défini au paragraphe 1 s'applique en enlevant un électron au réactif pour obtenir le diagramme suivant (figure 6).

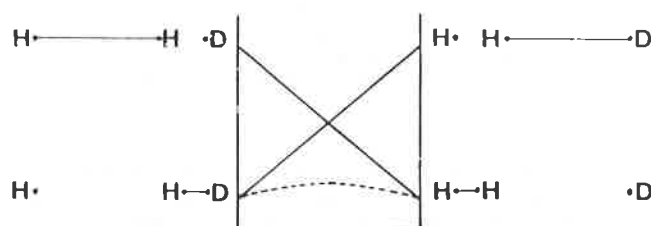
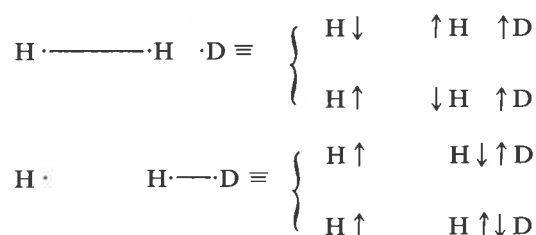


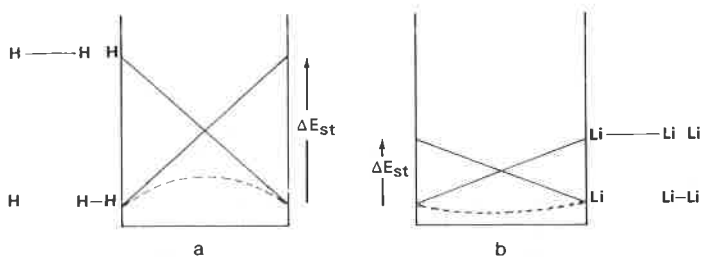
FIGURE 6. - Diagramme VB pour une réaction d'échange radicalaire.

Pour évaluer la différence d'énergie entre configurations fondamentale et excitée des réactifs, il faut revenir à la composition d'une liaison covalente en termes d'arrangements des spins :



Considérons l'état de spin de la molécule HD dans les réactifs. Dans la configuration fondamentale, la liaison covalente est formée des deux arrangements de spins opposés. Dans la configuration excitée se trouvent superposés un arrangement à spins opposés et un à spins parallèles, ce qui correspond à un mélange de singulet et de triplet. On peut montrer aisément que ce mélange est tel que la différence d'énergie entre les deux configurations vaut trois-quarts de l'énergie de transition du singulet de  $H_2$  vers le triplet,  $\Delta E_{ST}$ . Il faut remarquer, de manière tout à fait générale, qu'il s'agit d'une transition verticale puisque la configuration excitée est prise à la géométrie d'équilibre de la molécule dans son état fondamental et non à sa propre géométrie optimale.

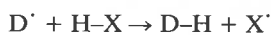
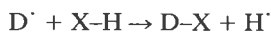
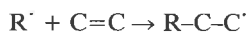
Comme précédemment, cet écart énergétique a une influence cruciale sur le profil réactionnel. Cette influence peut être illustrée par la comparaison de  $H_3$ , état de transition de la réaction de substitution ci-dessus, et  $Li_3$  qui est un radical stable par rapport à  $Li_2 + Li$ . Ces deux radicaux ont des structures électroniques très similaires, à trois électrons sur trois centres identiques. Leur différence provient de leur écart singulet-triplet  $\Delta E_{ST}$  qui est bien plus grand dans  $H_2$  que dans  $Li_2$  [20]. Le diagramme VB permet de refléter immédiatement cette différence et son impact sur la stabilité des trimères :



où les courbures et les évitements de croisement ont été schématisés arbitrairement, leurs variations entre a et b étant négligeables devant celle de  $\Delta E_{st}$ .

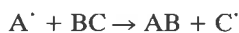
Sur cet exemple, nous voyons apparaître une caractéristique importante des diagrammes de corrélation VB : l'interconversion de deux structures résonnantes se manifeste toujours par l'apparition d'un croisement évité ; celui-ci peut toutefois donner lieu à un minimum aussi bien qu'à un état de transition, selon la valeur des paramètres du diagramme considéré. On peut anticiper un minimum si l'écart énergétique  $\Delta E_{st}$  est très faible.

Ce type de diagramme peut s'appliquer directement à toute réaction impliquant l'attaque d'une liaison covalente à deux électrons sur deux centres par un centre radicalaire. On peut ranger dans cette catégorie les réactions d'addition, où les électrons actifs sont par exemple les électrons  $\pi$  d'une oléfine, les réactions de substitution, ainsi que les réactions d'abstraction



#### 4. Relation avec les diagrammes de Bell-Evans-Polanyi

Les diagrammes de Bell-Evans-Polanyi (BEP) sont un outil qualitatif classique de la chimie organique physique. Ils sont à la fois proches et différents des diagrammes VB de Shaik présentés dans les paragraphes précédents (figure 7). Pour décrire une réaction de type :



le diagramme BEP (figure 7 a) est constitué de la courbe de dis-

sociation de BC à partir de l'état fondamental des réactifs, et de celle de AB à partir du fondamental des produits. On retrouve donc à gauche comme à droite les fragments dissociés A + B + C. Une remarque immédiate est que l'abscisse du diagramme ne peut correspondre à la coordonnée de réaction puisque les abscisses des deux courbes sont différentes. Si l'on remplace A par A' de façon que la liaison A'B soit plus forte que AB, on voit graphiquement (ligne pointillée) que le changement d'enthalpie de la réaction entraîne l'abaissement de la barrière d'activation et le déplacement de l'état de transition vers la géométrie des réactifs ; conséquence classique du postulat de Hammond.

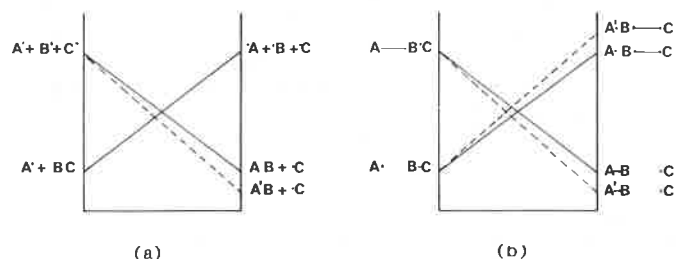


FIGURE 7. - (a) Diagramme de Bell-Evans-Polanyi ; (b) diagramme VB de Shaik.

Le diagramme de Shaik correspondant (figure 7 b) est analogue à ceux de  $H_3$  et  $Li_3$ . Les états fondamentaux des réactifs et des produits sont chacun représentés par une structure résonnante unique dont l'énergie est suivie le long de la coordonnée de réaction. Le tracé du diagramme est donc ici correctement défini. Lorsque A est remplacé par A', l'état fondamental des produits est abaissé, mais l'excité peut se trouver relevé par rapport au fondamental des réactifs, car les liaisons fortes sont associées à de grands écarts singulet-triplet ( $\Delta E_{st}$ ). Il devient difficile de tirer une conclusion quant à la variation de barrière d'activation. On voit ainsi apparaître la possibilité de violations du postulat de Hammond. Dans les deux cas, le paramètre essentiel est la différence d'énergie entre les points d'ancrage des courbes, à chaque extrémité du diagramme. Dans le cas BEP, il s'agit d'énergies de liaison (puisque les points situés sur une même verticale ne correspondent pas à la même géométrie), d'où la difficulté de discuter la variation d'enthalpie de la réaction. Dans le cas VB de Shaik, il s'agit de fractions de  $\Delta E_{st}$ , une observable moléculaire à la géométrie d'équilibre. Seul ce type de diagramme se prête à généralisation et peut être calculé quantitativement par les méthodes de la chimie quantique.

## VI - VB ou OM : que choisir ?

### 1. Un choix stratégique

Dans les sections précédentes, nous avons progressivement mis en place un outil général d'étude théorique de la structure et de la réactivité des molécules. Partant du traitement simple de la liaison covalente à deux électrons sur deux centres, qui est la brique de base de la méthode, nous avons vu comment s'opère sa généralisation à toute molécule polyatomique pour en faire un moyen d'analyse aussi bien quantitatif que qualitatif. Quoique son regain de popularité soit récent, donc que son développement en termes de logiciels de calcul sur ordinateur et en termes d'exemples traités soit encore limité, la méthode valence bond peut en principe s'appliquer à tout problème chimique. Elle est en ce sens une concurrente de la méthode des orbitales moléculaires. Mais, puisque celle-ci existe et que ses succès, tant qualitatifs que quantitatifs, sont bien établis, tout cet effort est-il nécessaire et utile ? L'étude d'un problème donné demande d'évaluer

le niveau de sophistication nécessaire et/ou possible, mais aussi de comprendre quel est le type d'approche qui pointe le plus directement vers ses aspects essentiels. Les règles de Woodward-Hoffmann se démontrent de manière élémentaire à partir d'OM délocalisées, alors qu'elles demandent des développements longs et complexes en termes localisés. En revanche, comme nous l'avons vu plus haut, la délocalisation n'est pas nécessairement l'alternative énergétique optimale, et l'approche VB rend compte plus simplement de la transition vers des structures localisées et de leur résonance. De manière générale, un phénomène délocalisé sur l'ensemble d'une molécule (tel qu'une excitation électronique) nécessite forcément la superposition de fonctions localisées, alors qu'un phénomène localisé (tel qu'une rupture de liaison) nécessiterait à son tour une superposition de fonctions délocalisées, précisément pour faire disparaître la délocalisation devenue un parasite.

Il est dommage que peu d'efforts aient été jusqu'ici consacrés à une comparaison systématique des performances respectives des



deux approches. La diversité des outils disponibles est pourtant une richesse dont il faut essayer de tirer parti au maximum. Pour y voir un peu plus clair, nous décrivons, dans le paragraphe suivant, leur complémentarité sur un exemple.

## 2. La cyclisation disrotatoire du butadiène en cyclobutène

Il s'agit d'un des archétypes de réaction interdite par voie thermique au sens de Woodward et Hoffmann. Le diagramme classique de corrélation des OM, impliquant les OM  $\pi$  du butadiène et les OM  $\sigma$  et  $\pi$  du cyclobutène correspondant aux liaisons rompues et formées, est représenté sur la figure 8a. Elles sont classées en fonction de leur symétrie par rapport au plan vertical bissectant ces liaisons. Les traits de corrélation sont tracés symétrie par symétrie, et par ordre énergétique croissant à l'intérieur de chaque symétrie. La plus haute OM occupée du butadiène corrélant avec une OM antiliante du cyclobutène, vacante dans l'état fondamental, la réaction est très coûteuse en énergie. Quid de la réaction photochimique ? Woodward et Hoffmann ont considéré la monoexcitation du butadiène, corrélant avec une configuration également monoexcitée du cyclobutène (figure 8b), en admettant que celle-ci trouve ensuite une voie de désexcitation pour atteindre finalement l'état fondamental du cyclobutène. Or il n'est pas évident que ce schéma soit favorable énergétiquement ; de plus, cette description ne nous apprend rien sur le mécanisme réactionnel.

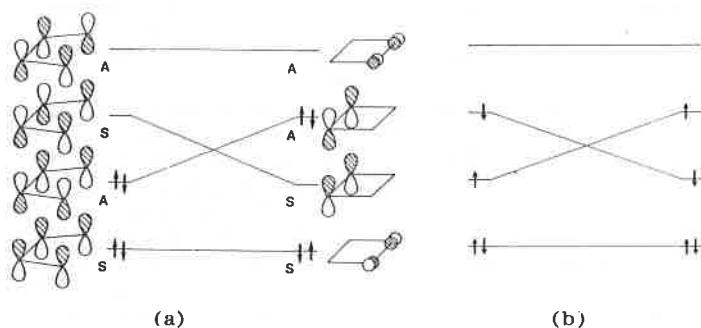


FIGURE 8. – Diagramme de corrélation d'OM pour la cyclisation disrotatoire du butadiène : (a) réaction thermique ; (b) réaction photochimique.

Que peut apporter un diagramme VB pour cette réaction ? La configuration VB excitée préparant le butadiène à se transformer en cyclobutène est obtenue, comme dans la section précédente, en "transportant" le mode de couplage des électrons actifs prépondérant dans le produit, à la géométrie du réactif. Nous obtenons

ainsi la structure covalente qui est minoritaire dans l'état fondamental du butadiène (figure 9a). Nous pouvons ainsi identifier l'état excité par lequel la réaction peut se produire. La décomposition en configurations VB des premiers états excités indique que le premier, correspondant essentiellement à la configuration invoquée par Woodward et Hoffmann, ne contient aucun terme purement covalent, mais uniquement des termes mono- et di-ioniques, et n'est donc pas celui que nous cherchons. Le second état, légèrement plus élevé en énergie, a au contraire la bonne composition : la structure diradicalaire y est majoritaire, celle de Kekulé minoritaire, accompagnées de termes ioniques sans importance ici. Cet état, qui est dominé par une diexcitation, doit donc jouer un rôle prépondérant dans la réaction. Quel en est finalement le mécanisme ? Le diagramme quantitatif de corrélation des états est représenté sur la figure 9b.

L'excitation initiale est bien vers le premier état, à cause de la difficulté d'exciter simultanément deux électrons. Au cours de la distorsion géométrique rapprochant et tournant les méthylènes terminaux, l'énergie de cet état est peu affectée, alors que celle du second état est largement abaissée puisqu'une liaison 1-4 peut commencer à se former. Les deux courbes se croisent donc, et ce croisement est permis puisque les deux états sont de symétries différentes. On observe ensuite le croisement évité prédit par la corrélation VB, entre cet état excité (désormais le plus bas en énergie) et le fondamental. La différence d'énergie est telle que la transition peut avoir lieu par conversion interne pour finalement donner lieu à la formation du cyclobutène dans son état fondamental.

Récapitulons :

- la corrélation VB nous a permis d'identifier l'état excité essentiel à la réalisation de la réaction, et donc d'en comprendre le mécanisme. On peut souligner qu'il ne s'agit pas d'une "réécriture de l'histoire", puisque c'est effectivement de cette manière que le mécanisme a été élucidé [21] ;
- la corrélation VB ne s'appuie en rien sur les propriétés de symétrie. Comme nous l'avons vu précédemment, il s'agit d'un avantage non négligeable si la réaction ne conserve intrinsèquement aucun élément de symétrie bissectant les liaisons formées et/ou rompues ;
- cette même caractéristique a le désavantage majeur de ne pas permettre de distinguer de manière simple entre modes conrotatoire et disrotatoire : on ne considère que l'interconversion de deux structures résonnantes, sans autre détail intermédiaire. Autrement dit, si une symétrie de type Woodward-Hoffmann existe, il faut l'utiliser explicitement, ce que l'utilisation d'OM permet de manière simple et élégante ;
- en revanche, on peut expliquer en VB l'existence d'une barrière énergétique même pour la réaction conrotatoire permise, puisque le croisement évité existe dans ce cas également.

On voit donc à quel point il est possible de tirer parti des deux méthodes simultanément, pour comprendre différents aspects de la réaction.

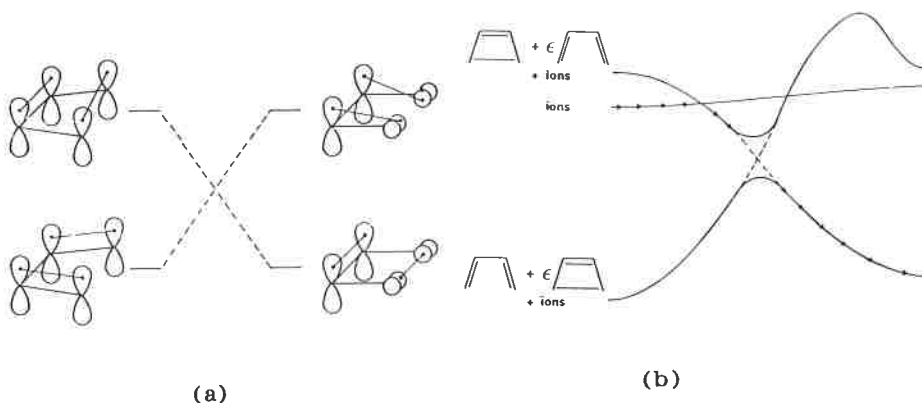


FIGURE 9. – (a) Diagramme VB, qualitatif, de corrélation entre les structures covalentes du butadiène et du cyclobutène ; (b) diagramme d'états quantitatif faisant intervenir les structures ioniques.

### 3. Électrons actifs et analogie isolobale

Pour une étude structurale ou réactionnelle, le principe de la démarche VB précédemment proposée est le suivant : on ne s'intéresse qu'aux électrons actifs, qui sont ceux qui participent directement à la rupture et à la formation des liaisons du processus étudié. Ces électrons sont respectivement dans des orbitales atomiques ou hybrides des fragments. Le formalisme des orbitales moléculaires ne permet en principe pas cette étude localisée puisque les OM sont délocalisées sur l'ensemble du squelette moléculaire. Néanmoins, l'utilisation pratique des OM s'appuie bien souvent sur des discussions de grandeurs locales ; ainsi, un problème de régiosélectivité s'interprète dans le cadre de la théorie des orbitales frontières par une plus grande localisation d'une OM sur une OA que sur les autres.

La convergence des deux méthodes est particulièrement claire avec l'analogie isolobale récemment développée par Hoffmann [22], qui permet d'aborder la chimie organométallique en utilisant les connaissances acquises en chimie organique. Deux fragments sont dits isolobaux si le nombre, la symétrie et l'énergie des orbitales frontières sont similaires. On voit ainsi se dessiner des familles de fragments isolobaux que l'on peut recombinaisonner pour former d'autres molécules stables, dans la mesure où deux fragments isolobaux doivent avoir des comportements voisins lors de l'établissement de liaisons avec un partenaire donné. Ce "mécano moléculaire" permet de construire des familles isoélectroniques analogues à celles que nous avons introduites plus haut en termes VB.

La conformation du carbène dans le complexe  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CH}_2$  s'interprète ainsi très facilement à partir de celle de l'éthylène,  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  et  $\text{CH}_2$  étant isolobaux [22].

Il est généralement admis que la distribution des deux électrons dans les deux orbitales de chaque fragment a peu d'influence sur la structure électronique de la supermolécule formée (par exemple, l'ordre énergétique des orbitales  $a_1$  et  $b_2$  n'est pas le même dans  $\text{CH}_2$  et dans  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ). Des travaux VB récents indiquent cependant que l'ordre et l'écart énergétique des états électroniques singulet et triplet les plus bas des fragments peuvent avoir des effets importants. On peut en effet remarquer que l'état triplet d'un carbène (ou d'un fragment isolobal) le prépare à former une double liaison (figure 10a), alors que l'interaction de deux carbènes singulets dans lesquels l'orbitale la plus basse est doublement occupée ne peut être stabilisante qu'en formant deux liaisons datives inversées (figure 10b).



FIGURE 10. – Schéma de double liaison éthylénique classique (a), de paire de liaisons datives inversées (b).

Si l'état fondamental des carbènes est le singulet, la double liaison dative devient effectivement une alternative possible. Deux cas sont alors à envisager :

– Les deux couplages formant les liaisons  $\sigma$  et  $\pi$  sont toujours la

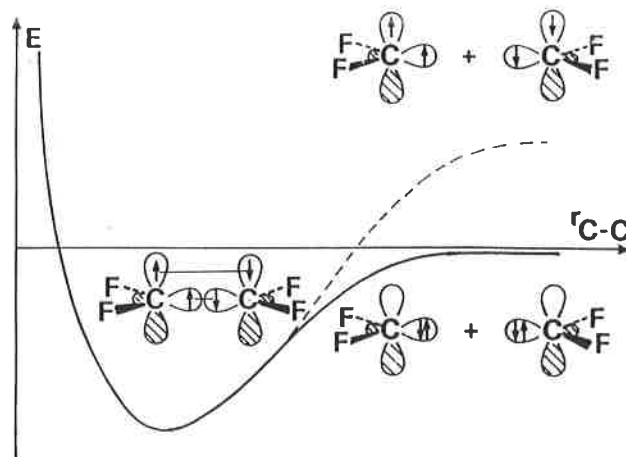
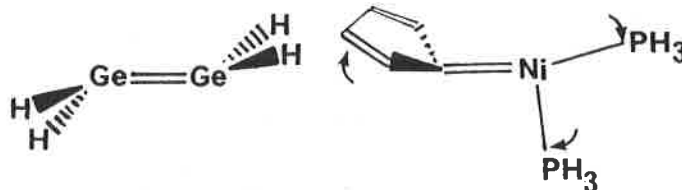


FIGURE 11. – En traits pleins, courbe de dissociation du tétrafluoroéthylène vers les états fondamentaux singulets des carbènes ; en pointillés, tracé fictif d'une dissociation vers les états excités triplets des carbènes.

bonne description de la supermolécule ; exemple : le perfluoroéthylène. La nature des substituants ( $X=\text{F}, \text{H}$ ) affecte peu l'énergie de la molécule  $\text{C}_2\text{X}_4$  par rapport à celle des carbènes  $\text{CX}_2$  dans leur état triplet, et les puits de potentiel représenté par la courbe pointillée (figure 11) est à peu près la même que celui de l'éthylène. Mais, comme l'état fondamental de  $\text{CF}_2$  est un singulet, plus stable que le triplet par un écart énergétique  $\Delta E_{st}$ , l'énergie de liaison de  $\text{C}_2\text{F}_4$  par rapport à  $\text{CF}_2$  se trouve diminuée de  $2\Delta E_{st}$ , et ne vaut plus que 76 kcal/mol (courbe pleine, figure 11), contre 172 pour l'éthylène [23].

– La double liaison dative devient le mode de couplage prépondérant ; exemple : le digermène  $\text{Ge}_2\text{H}_4$ . L'optimisation des deux interactions requiert des déformations structurales non planaires pour la "double liaison" (cf. figure 10b plus haut) [24] :



On explique ainsi la structure pyramidale des analogues de l'éthylène, dans lesquels les atomes de carbone sont remplacés par des atomes de germanium ou d'étain (le disilaéthylène semble être à la frontière des deux modes de couplage et sa géométrie, plane ou pyramidalisée aux atomes de silicium, n'est pas connue avec certitude). Quant aux composés organométalliques, la diversité de propriétés qui les caractérise permet d'envisager de nombreuses distorsions de ce type. Lorsque le méthylène exocyclique du fulvène est remplacé par le fragment isolobal  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2$ , les déformations indiquées ci-dessus sont peu coûteuses ou même stabilisantes d'après les calculs [24].

Sur cet exemple, nous avons une fois encore l'occasion d'apprécier le degré de complémentarité des approches localisées et délocalisées.

## Conclusions

Cet article s'est principalement attaché à décrire des analyses qualitatives. Les exemples discutés ici ont été volontairement restreints à de très petites molécules pour tenter de dégager des

principes généraux. La notion d'électron actif permet ensuite d'appliquer les mêmes concepts à des familles de réactions plus complexes.

L'aspect quantitatif de la chimie théorique n'en est pas moins crucial. Par exemple, la discussion de la cyclisation du butadiène serait restée purement spéculative sans calculs *ab initio* des courbes de potentiel des différents états impliqués. Sur ce plan, le déséquilibre entre méthodes OM+IC et VB est particulièrement flagrant : cette dernière n'est pratiquée que par relativement peu d'équipes dans le monde, et ceci parce que les logiciels de chimie quantique impliquent un investissement de programmation particulièrement élevé, qui a été développé progressivement depuis deux décennies pour les méthodes OM+IC, jusqu'à la mise au point de chaînes standards de programmes aujourd'hui largement diffusées et constamment améliorées. En revanche, les logiciels VB n'ont pas encore pu mobiliser une véritable commu-

nauté de travail et restent le fait de contributions isolées. La situation semble appelée à changer dans le proche futur avec la reconnaissance des avantages spécifiques de cette méthode, et le fait que les difficultés liées à la non-orthogonalité des OA ne constituent plus un obstacle majeur avec la puissance actuelle des ordinateurs.

*Remerciements* : Nous remercions le professeur Nguyen Trong Anh et Christophe Jung pour leurs commentaires concernant cet article.

## Notes et bibliographie

- [1] Bigot (B.) et Volatron (F.), *L'Actualité Chimique*, novembre 1984, p. 43.
- [2] Nguyễn Trong Anh et Bui Tho Thanh, *L'Actualité Chimique*, janvier 1987, p. 1.
- [3] Les valeurs numériques de la *figure 2* correspondent à des calculs "ab initio", non empiriques, en base minimale.
- [4] Herzberg (G.), *Spectra of diatomic molecules*, Van Nostrand, Londres, 1950, chapitre VI-4.
- [5] Spiegelmann (F.), Malrieu (J.-P.), Maynau (D.), Zurrú (J.-P.), *J. Chim. Phys.*, 1986, 83, 69.
- [6] Pour une première approche des bases, voir : Salem (L.), *Electrons in chemical reactions*, Wiley-Interscience, New-York, 1982 ; pour approfondir : Davidson (E.R.), Feller (D.), *Chem. Rev.*, 1986, 86, 681 ; Ahlrichs (R.) et Taylor (R.), *J. Chim. Phys.*, 1981, 78 (4), 315.
- [7] Calcul du type MCSCF en base double zéta complétée par des fonctions de polarisation, donc assez précis.
- [8] Slater (J.C.), *J. Chem. Phys.*, 1951, 19, 220.
- [9] Ohanessian (G.), Hiberty (P.C.), *Chem. Phys. Lett.*, 1987, 137, 437.
- [10] Goddard (W.A.), Dunning (T.H.), Hunt (W.J.), Hay (P.J.), *Acc. Chem. Res.*, 1973, 6, 368 ; Brobowicz (F.B.), Goddard (W.A.), in "Methods of electronic structure theory", ed. H.F. Schaefer, Plenum Press, New York, 1977.
- [11] Articles de revue VB : Gallup (G.A.), Vance (R.L.), Collins (J.R.), Norbeck J.M., *Adv. Quant. Chem.*, 1982, 16, 229, Harcourt (R.D.), *Lect. Notes Chem.*, 1982, vol. 30, Raimondi (M.), Simonetta (M.), Tantardini (G.F.), *Comp. Phys. Rep.*, 1985, 2, 173.
- [12] Saïd (M.), Maynau (D.), Malrieu (J.-P.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1983, 105, 5244.
- [13] En effet, une combinaison linéaire de vecteurs propres d'un

opérateur linéaire est également vecteur propre si ces vecteurs appartiennent au même espace propre. Donc, par exemple, une combinaison linéaire d'orbitales 2p du carbone est solution de l'équation de Schrödinger ; en revanche, ceci n'est pas vrai pour une combinaison linéaire d'orbitales 2s et 2p.

- [14] Salem (L.), *The molecular orbital theory of conjugated systems*, W.A. Benjamin, Inc., New York, 1966.
- [15] Dewar (M.J.S.), Longuet-Higgins (H.C.), *Proc. Roy. Soc.*, 1952, A 214, 482.
- [16] Hiberty (P.C.), Ohanessian (G.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1984, 106, 6963.
- [17] Evans (M.G.), *Trans. Faraday Soc.*, 1939, 35, 824.
- [18] Il est possible de raisonner sur des OM localisées dans le cadre de la théorie des corrélations naturelles. Voir : Devaquet (A.), Sevin (A.), Bigot (B.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, 100, 2009. La méthode VB permet cependant la définition d'orbitales actives de façon beaucoup plus générale.
- [19] Shaïk (S.S.), *Prog. Phys. Org. Chem.*, 1985, 15, 197 ; Shaïk (S.S.), Pross (A.), *Acc. Chem. Res.*, 1983, 16, 363.
- [20] Maitre (P.), Hiberty (P.C.), Ohanessian (G.), Shaïk (S.S.), à paraître.
- [21] W.T.A.M. Van der Lugt, Oosterhoff (L.T.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 6042.
- [22] Hoffmann (R.), *Angew. Chem.*, 1982, 21, 711. Voir également Albright (T.A.), Burdett (J.K.) et Whangbo (M.H.), *Orbital interactions in chemistry*, Wiley-Interscience, New-York, 1984.
- [23] Carter (E.A.), Goddard (W.A.), *J. Phys. Chem.*, 1986, 90, 998.
- [24] Trinquier (G.), Malrieu (J.-P.), *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, 5303.