



**HAL**  
open science

## Définir le caractère liant/antiliant d'une orbitale moléculaire : de l'amphi à la recherche

Patrick Chaquin, François Volatron, Franck Fuster

► **To cite this version:**

Patrick Chaquin, François Volatron, Franck Fuster. Définir le caractère liant/antiliant d'une orbitale moléculaire : de l'amphi à la recherche. *L'Actualité Chimique*, 2020, 447, pp.28-37. hal-03956669

**HAL Id: hal-03956669**

**<https://hal.sorbonne-universite.fr/hal-03956669>**

Submitted on 25 Jan 2023

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## Définir le caractère liant/antiliant d'une orbitale moléculaire

### De l'amphi à la recherche

**Résumé** Qualifier une orbitale moléculaire (OM) de liante, antiliante ou non liante est un exercice familier à tout enseignant de chimie des premières années d'enseignement supérieur. Ces notions sont faciles à mettre en œuvre et très fécondes en ce qui concerne de nombreuses propriétés telles que les longueurs de liaison, l'état de spin, etc. Malheureusement, elles deviennent nettement plus difficiles à définir au plan quantitatif et même au plan qualitatif lorsque l'on cherche à calculer précisément les OM. Le but de cet article est de faire un tour d'horizon de ces notions telles qu'elles sont utilisées en cours et de les approfondir en les reliant aux forces exercées par les électrons sur les noyaux. Le calcul de ces « forces orbitales » est actuellement utilisé en recherche, notamment pour l'étude de liaisons « exotiques » comme dans le propellane, exemple abordé en conclusion.

**Mots-clés** **Orbitale moléculaire, liaison chimique, fréquence de vibration, forces orbitales, liant/antiliant.**

**Abstract** **Characterizing the bonding, antibonding or non-bonding character of a molecular orbital**

The attribution of a bonding, antibonding or non-bonding character to a molecular orbital (MO) is a usual exercise for chemical educators in first year courses. These concepts are easy to use and very fruitful dealing with a number of properties such as bond lengths, spin states, etc. Unfortunately, they become problematic, even at a qualitative level, when the MOs are computed accurately. The aim of this work is to give an overview of these concepts used in education chemistry and, going deeper, to relate them with the forces exerted by electrons on nuclei. The calculation of these "orbital forces" is presently used in the research, in particular for the study of "exotic" bonds such as in propellane, an example given as a conclusion.

**Keywords** **Molecular orbital, chemical bond, vibration frequency, orbital forces, bonding/antibonding.**

### Orbitale liante/antiliante : une notion multiforme

Les notions d'orbitale moléculaire (OM) liante, non liante et antiliante interviennent dès le premier cours de chimie quantique et peuvent de ce fait sembler tout à fait familières. Mais comme toujours en chimie, les concepts les plus familiers sont aussi les plus difficiles à définir. Le plus souvent, ces notions sont fondées sur des critères énergétiques : l'énergie orbitale elle-même, ou l'effet de l'occupation d'une OM sur l'énergie d'une liaison particulière. Ceci se traduit habituellement par la présence ou l'absence de surface nodale coupant la liaison. Ces caractéristiques sont aussi liées à un certain nombre de données expérimentales, comme la longueur de liaison, sa constante de force (donc sa fréquence de vibration) et leurs variations quand une orbitale donnée perd ou reçoit un électron. Mais on peut aussi envisager des critères fondés sur des forces exercées par les électrons sur les noyaux.

Cet article donne un aperçu de tous ces points de vue, en montrant les différences, les convergences et les éventuelles difficultés pratiques. Certains sont bien intégrés dans l'enseignement postbac, d'autres sont le résultat de travaux plus ou moins récents.

Les OM dont il sera question dans la suite sont les orbitales « canoniques », délocalisées et possédant les éléments de symétrie moléculaire, habituellement utilisées dans l'enseignement de chimie quantique. Elles sont fournies par des calculs de type Hartree-Fock. Toutes les molécules étudiées sont supposées être en phase gazeuse.

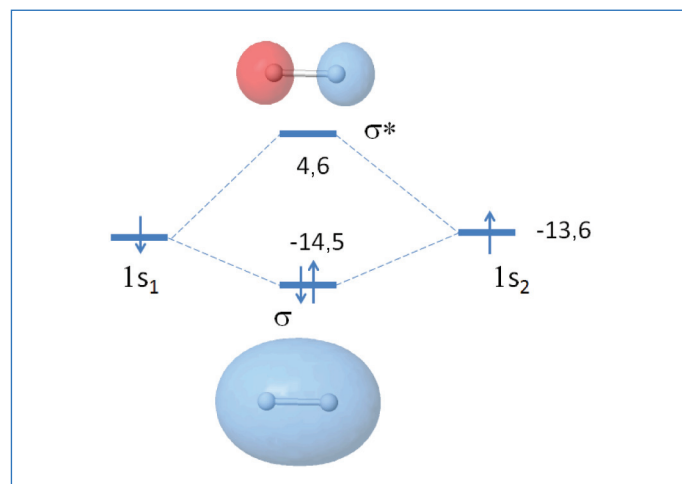


Figure 1 - Diagramme orbitalaire de H<sub>2</sub> (énergies en eV).

### Premiers critères : l'énergie de l'orbitale et sa représentation graphique

#### Avec H<sub>2</sub>, tout est simple

Le diagramme orbitalaire bien connu de H<sub>2</sub> est présenté dans la figure 1. Les OM ont pour expressions<sup>(1)</sup> mathématiques des combinaisons des orbitales atomiques (OA) de valence<sup>(2)</sup> des hydrogènes, soit 1s<sub>1</sub> et 1s<sub>2</sub> :

$$\sigma = 0,7 1s_1 + 0,7 1s_2$$

$$\sigma^* = 0,7 1s_1 - 0,7 1s_2$$

L'orbitale σ est d'énergie inférieure à celles qu'elle combine, ce qui constitue la définition habituelle d'une OM liante. Les

deux électrons sont stabilisés par rapport à leur énergie atomique (-13,6 eV), au total d'environ 2 eV (200 kJ/mol), ce qui rend compte qualitativement de l'origine de la liaison chimique et justifie le terme de « liante ». L'énergie de dissociation de la liaison est cependant beaucoup plus grande (432 kJ/mol). En effet, l'énergie totale n'est pas égale à la somme des énergies électroniques (voir encadré 1), et par ailleurs, une détermination quantitative de l'énergie de liaison demanderait une méthode de calcul plus élaborée. La « forme » de l'OM  $\sigma$  est telle qu'une paire d'électrons décrits par cette orbitale se localisera plutôt entre les noyaux. On retrouve ainsi la notion de Lewis selon laquelle la liaison chimique provient de la mise en commun d'un doublet d'électrons.

### Encadré 1

#### La somme des énergies orbitales n'est pas égale à l'énergie totale

L'énergie  $\varepsilon_i$  d'une orbitale  $i$  est l'énergie d'un électron placé dans cette orbitale : elle se décompose en son énergie cinétique  $T_i$ , son énergie d'interaction avec les noyaux  $V_{Ni}$  et son énergie  $V_{ji}$  d'interaction avec les autres électrons  $j$ , soit pour un système à  $n$  électrons :

$$\varepsilon_i = T_i + V_{Ni} + \sum_{j \neq i}^n V_{ji}$$

La somme des énergies orbitales sur les  $n$  électrons des orbitales occupées est alors :

$$\sum_{i=1}^n \varepsilon_i = \sum_{i=1}^n T_i + \sum_{i=1}^n V_{Ni} + \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n V_{ji}$$

Les deux premiers termes représentent bien l'énergie cinétique totale et l'énergie totale d'interaction avec les noyaux. Mais le troisième est le double de l'énergie d'interaction électronique. En effet, ce terme contient deux fois chaque interaction électron-électron sous les formes  $V_{ij}$  et  $V_{ji}$ . L'énergie totale  $E$  contient en outre l'énergie d'interaction des noyaux  $V_{NN}$ , soit :

$$E = \sum_{i=1}^n T_i + \sum_{i=1}^n V_{Ni} + \sum_{i=1}^n \sum_{j > i}^n V_{ji} + V_{NN}$$

(la condition  $j > i$  évite ici de compter deux fois l'interaction électron-électron). Soit, en appelant  $V_{ee}$  l'interaction électronique :

$$\sum_{i=1}^n \varepsilon_i = E + V_{ee} - V_{NN}$$

Cependant, dans les méthodes de Hückel simple (HMO) ou généralisée (EHMO), on calcule les énergies orbitales sans considérer explicitement les interactions électroniques (elles sont plus ou moins compensées par un paramétrage empirique du terme  $T + V$ ). On obtient donc l'énergie électronique totale  $E_{el}$  (d'où est exclue l'interaction des noyaux  $V_{NN}$ ) en faisant la somme des énergies orbitales :

$$\sum_{i=1}^n \varepsilon_i = E_{el}$$

On peut interpréter également le fait que l'ion  $H_2^+$  qui a perdu un électron liant a une énergie de dissociation plus faible (255 kJ/mol) que  $H_2$ .

Au contraire, l'OM  $\sigma^*$  est d'énergie très supérieure aux niveaux atomiques et sera dite antiliante, ce qui permet de comprendre que l'état excité  $\sigma^1 \sigma^{*1}$  se dissocie spontanément. L'orbitale antiliante présente un plan de densité nulle  $\sigma^* = 0$  (plan nodal) passant entre les noyaux, ce qui signale généralement un caractère antiliant. La présence/absence d'un point de densité nulle entre les noyaux est considérée comme un critère du caractère antiliant/liant, donné le plus souvent sans justification rigoureuse (voir § Critères fondés sur la force).

Les énergies orbitales occupées sont approximativement égales à l'opposé des énergies d'ionisation. Celle de  $H_2$  est 15,4 eV. L'énergie des OM vacantes dépend de la base d'OA utilisée pour le calcul, mais est généralement proche de l'opposé de l'affinité électronique « verticale » (sans changement de géométrie), ici de -3,6 eV.

Si les deux OA impliquées n'ont pas la même énergie, comme dans  $HeH^+$ , l'orbitale liante est plus basse que le plus bas niveau atomique et l'orbitale antiliante est plus haute que le plus haut niveau atomique.

L'exemple de  $H_2$  fournit ainsi les premiers critères des notions d'OM liante et antiliante :

- Critère énergétique : une orbitale est liante si son énergie est inférieure à l'énergie des OA dont elle est une combinaison, antiliante si elle est supérieure.
- Critère visuel : une orbitale est liante si elle est localisée, au moins en partie, entre les noyaux et si elle ne présente pas d'élément nodal coupant le segment internucléaire.

#### Avec $O_2$ , c'est encore assez simple, quoique...

Avec les diatomiques de couche de valence  $ns np$ , il y a un recouvrement non nul entre les OA  $p_z$  et  $s$  de chaque atome ( $z$  étant l'axe internucléaire), de sorte que quatre OM (OM  $\sigma$ ) contiennent les deux OA  $np_z$  et les deux OA  $ns$ .

Le diagramme orbitalaire de la molécule  $O_2$  est donné figure 2. Les OM sont caractérisées par leur symétrie ( $\sigma/\pi$ ) avec l'indice  $g/u$  qui signifie symétrique/antisymétrique par rapport au centre de symétrie. Les OM de même symétrie sont numérotées par ordre d'énergie croissante<sup>(3)</sup>. À cause d'un important écart 2s-2p de 16 eV, le mélange entre 2s et 2p est relativement faible. Tout se passe, au plan qualitatif, comme si on avait deux systèmes orbitales indépendants, l'un basé sur

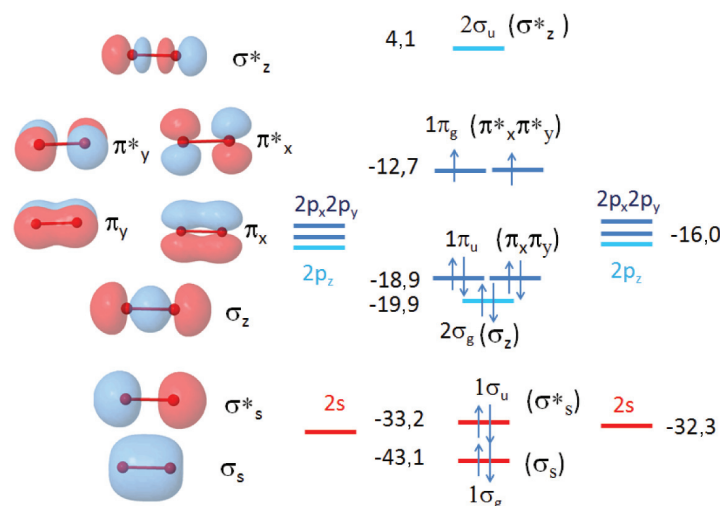


Figure 2 - Diagramme orbitalaire de  $O_2$  (énergies en eV).

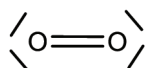
les OA 2s et l'autre sur les OA 2p. On peut donc utiliser une nomenclature des OM indiquant leur origine, avec des indices s, x, y ou z selon l'OA impliquée, indiquée entre parenthèses dans la figure 2. Avec la même définition que précédemment, l'OM  $\sigma_s$  est liante par rapport à 2s, les OM  $\sigma_z$ ,  $\pi_x$  et  $\pi_y$  sont liantes par rapport à 2p. On trouve que  $\sigma_z$  est plus liante que  $\pi_x$ - $\pi_y$  parce que le recouvrement axial des OA 2p<sub>z</sub> est supérieur au recouvrement latéral des OA 2p<sub>x,y</sub>. La présence d'un plan nodal coupant la liaison est ici encore le signe d'un caractère antiliant.

Si on considère que le peuplement de l'OM antiliante  $1\sigma_u$  annihile celui de l'OM liante  $1\sigma_g$ , la liaison  $\sigma$  de la molécule est assurée formellement par la présence de deux électrons dans  $2\sigma_g$ . Par ailleurs, deux électrons placés dans les OM antiliantes  $1\pi_g$  annihilent l'effet liant de deux électrons placés dans les OM  $1\pi_u$ . On calcule ainsi un « ordre de liaison » formel Nf en fonction du nombre  $n$  d'électrons dans des OM liantes et du nombre  $n^*$  d'électrons dans des OM antiliantes selon :

$$Nf = 1/2(n - n^*)$$

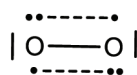
Il peut être intéressant d'envisager les points communs et les divergences des descriptions orbitales et des représentations de Lewis.

La structure de Lewis (1) fait apparaître une double liaison O-O et quatre paires libres. Elle ne rend pas compte du spin total de la molécule puisque, tous les électrons étant appariés, on devrait avoir un spin total nul, alors que le dioxygène est paramagnétique.



1

À partir de la configuration électronique donnée en figure 2, une liaison O-O est décrite par la double occupation de l'OM  $2\sigma_g$ . Les quatre électrons de l'ensemble  $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2$  représentent globalement deux paires libres. C'est l'ensemble  $1\pi_u^4 1\pi_g^2$  qui est plus délicat à interpréter en termes de structure de Lewis. On peut le considérer comme deux liaisons  $\pi$  « à trois électrons » (l'une selon x et l'autre selon y) où, formellement, l'indice de liaison est égal à 1/2. Si l'on prend en compte ces deux liaisons à trois électrons ( $1\pi_{ux}^2 1\pi_{gx}^1$  et  $1\pi_{uy}^2 1\pi_{gy}^1$ ), on a bien un indice de liaison global égal à 1 et deux électrons non appariés. On peut ainsi décrire la liaison du dioxygène triplet comme une liaison  $\sigma$  « classique » et deux demi-liaisons  $\pi$ , chaque demi-liaison résultant d'une interaction à deux centres et trois électrons (2c-3e) (2) comme le suggère Linus Pauling [1]. L'ordre de liaison formel est toujours égal à 2 ( $1\sigma + 2 \times 1/2 \pi$ ).



2

Le diagramme d'OM donné en figure 2 permet d'interpréter le paramagnétisme de O<sub>2</sub> ainsi que quelques propriétés expérimentales (voir § Données expérimentales accessibles). Un point est cependant peu satisfaisant dans ce diagramme : si l'on se limite aux OM formées à partir des OA 2s, on trouve que l'antiliante  $1\sigma_u$  n'est que très faiblement déstabilisée par rapport aux niveaux des OA (0,9 eV) et que l'OM liante est fortement stabilisée (10,8 eV) alors qu'on attend, comme dans H<sub>2</sub>, une stabilisation de l'OM liante inférieure à la déstabilisation de l'OM antiliante. En réalité, les systèmes 2s et 2p ne sont pas

indépendants : on trouve par exemple dans  $1\sigma_g$  un coefficient de 2p<sub>z</sub> égal à 0,29, celui de 2s étant égal à 0,65. Il y a donc une interaction entre les OM liantes formées à partir des OA 2s et 2p<sub>z</sub> qui stabilise les OM  $1\sigma_g$  et  $1\sigma_u$  et déstabilise les OM  $2\sigma_g$  et  $2\sigma_u$ .

### N<sub>2</sub> et CO, ça se complique...

Avec N<sub>2</sub> (figure 3), l'écart 2s-2p n'est plus que de 10,3 eV et l'interaction 2s-2p devient plus importante. Bien que les deux OM  $1\sigma_g$  et  $1\sigma_u$  aient un caractère s dominant et que les OM  $2\sigma_g$  et  $2\sigma_u$  aient un caractère 2p<sub>z</sub> dominant, il est préférable d'adopter ici la nomenclature de la théorie des groupes qui ne préjuge pas de ce caractère.

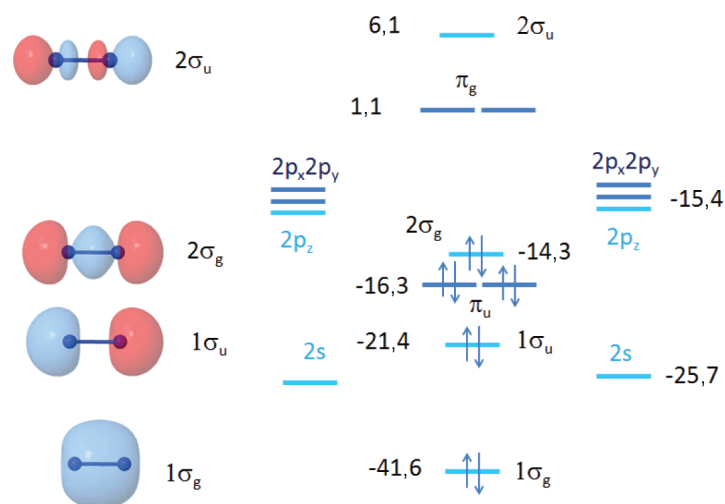


Figure 3 - Diagramme orbitalaire de N<sub>2</sub> (énergies en eV).

Par rapport à O<sub>2</sub>, l'interaction s-p se traduit par une augmentation de l'écart  $1\sigma_g$ - $2\sigma_g$  qui fait passer cette dernière au-dessus des  $\pi_u$ . L'ordre énergétique des OM est le même pour B<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>, tandis que F<sub>2</sub> est de ce point de vue semblable à O<sub>2</sub>.

Pour déterminer la nature liante/antiliante des OM, il faudrait comparer leur énergie non pas à celles d'OA pures, mais à des combinaisons contenant les mêmes proportions de s et p. Or cette proportion varie pour chaque OM. On fait parfois l'approximation consistant à adopter des « hybrides » atomiques contenant 50 % de s et 50 % de p, dont l'énergie est la moyenne de celles de s et p. Avec cette valeur moyenne (20,6 eV), on attribuerait à  $1\sigma_u$  un caractère légèrement liant malgré la présence d'un plan nodal et à  $2\sigma_g$  un caractère antiliant malgré l'absence d'un tel plan. Dans l'enseignement, on privilégie généralement l'aspect visuel. Dans ce cas, la liaison  $\sigma$  est assurée par  $2\sigma_g$ , le caractère liant de  $1\sigma_g$  étant annihilé par le caractère antiliant de  $1\sigma_u$ . La formule de Lewis fait apparaître deux paires libres, que l'on convient généralement d'associer à  $1\sigma_g$  et  $1\sigma_u$ , ainsi qu'une triple liaison NN ( $2\sigma_g^2 \pi_u^4$ ).

Avec CO (figure 4), la molécule ne comporte plus de centre de symétrie et les OM sont désignées selon la théorie des groupes par  $\sigma$  et  $\pi$  seulement. Dans ce cas, non seulement il y a un fort mélange sp, mais comme les niveaux atomiques de C et O sont différents, une même OM comporte des proportions s/p différentes pour les OA de chaque atome. Par ailleurs, il n'y a pas de surface nodale coupant le segment internucléaire et les trois OM  $\sigma$  occupées ont donc un aspect d'orbitales liantes. Là aussi, la formule de Lewis fait apparaître deux paires libres qu'on peut attribuer à  $1\sigma$  et  $2\sigma$ . À moins que ce soit  $2\sigma$  et  $3\sigma$  ? Nous verrons plus tard...

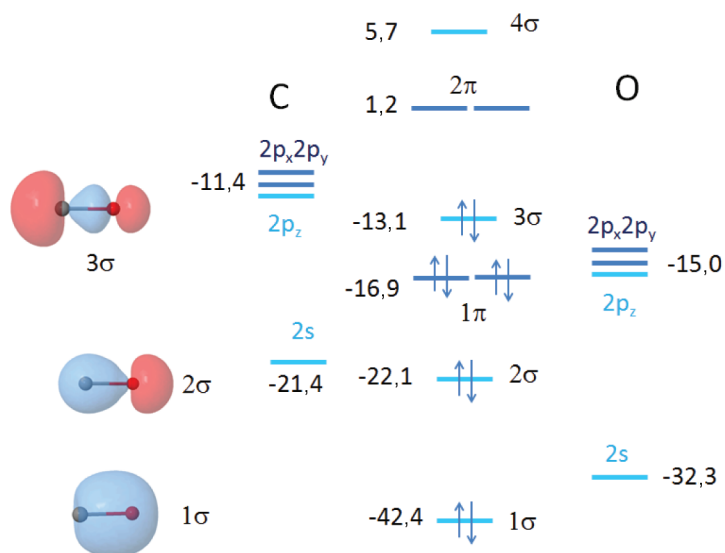


Figure 4 - Diagramme orbitalaire de CO (énergies en eV).

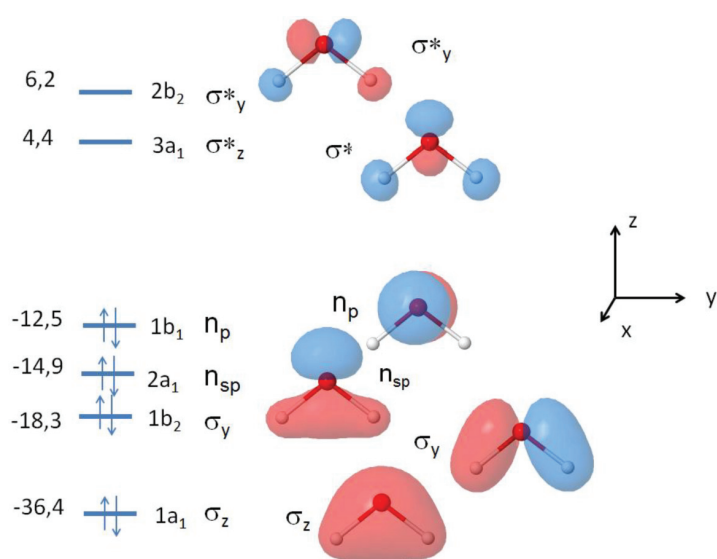


Figure 5 - Diagramme orbitalaire de H<sub>2</sub>O (énergies en eV).

### H<sub>2</sub>O : orbitales non liantes et « paires libres »

Les OM de la molécule d'eau sont présentées *figure 5*. Elles sont désignées suivant la convention de la théorie des groupes où a/b signifie symétrique/antisymétrique par rapport à l'axe z et 1/2 symétrique/antisymétrique par rapport au plan xz. Elles sont des combinaisons des OA 2s et 2p de l'oxygène et 1s<sub>1</sub> et 1s<sub>2</sub> des hydrogènes, dont les énergies sont - 32,3 eV, - 16,0 eV et - 13,6 eV respectivement.

L'OM 1a<sub>1</sub> a pour expression :

$$1a_1 = 0,90(2s) + 0,15(2p_z) + 0,29(1s_1 + 1s_2)$$

Elle se situe à une énergie inférieure à l'OM 1s de H (- 13,6 eV) et 2s de O (- 32,3 eV) et ne présente pas de surface nodale ; elle est donc énergétiquement et visuellement liante.

L'OM 1b<sub>2</sub>, ne comportant pas de mélange avec 2s, a pour expression :

$$1b_2 = 0,77(2p_y) + 0,45(1s_1 - 1s_2)$$

Elle est fortement localisée entre les noyaux O et H ; elle possède un plan nodal, mais qui ne coupe pas les liaisons, et elle est donc liante. Ces deux OM représentent assez bien les deux liaisons O-H de la formule de Lewis.

Les OM 2a<sub>1</sub> et 1b<sub>1</sub> sont généralement assimilées aux « paires libres » des formules de Lewis. Or le caractère de l'OM 2a<sub>1</sub> est ambigu. Ayant pour expression :

$$2a_1 = - 0,36(2s) + 0,80(2p_z) + 0,34(1s_1 + 1s_2),$$

elle se situe à une énergie inférieure à 1s de H et supérieure à 2p de O. Mais elle semble visuellement légèrement liante. Quant à 1b<sub>1</sub>, c'est une OA 2p<sub>x</sub> « pure » puisque par symétrie, elle ne peut interagir avec les hydrogènes ni se combiner avec 2s. Elle ne présente pas de densité entre les noyaux, ce qui caractérise une OM non liante. Mais son énergie diffère de celle de l'atome, car elle comprend des interactions avec les autres électrons et avec les noyaux.

Avec les molécules plus complexes apparaîtra la possibilité qu'une OM soit, par exemple, globalement liante (d'énergie inférieure aux OA qu'elle contient), mais localement liante ou antiliante vis-à-vis d'une liaison particulière (voir l'exemple du butadiène dans § Énergie de liaison et séparation σ-π).

### Le problème de l'énergie de référence des orbitales atomiques

En réalité, le « critère énergétique » est fortement pollué par la question des énergies des orbitales atomiques utilisées comme référence.

Si on prend pour référence l'énergie des OA des atomes isolés, elles doivent être calculées avec la même méthode que les OM. Or dans un calcul AM1 (et tout calcul Hartree-Fock) de l'atome d'oxygène (2s<sup>2</sup> 2p<sup>4</sup>), un artefact lève arbitrairement la dégénérescence des niveaux 2p dont l'un est doublement occupé et les deux autres simplement occupés, d'où des énergies électroniques différentes (les termes  $V_{ji}$  de l'encadré 1). Ensuite, on peut se demander si l'OA de l'atome isolé est une bonne référence. On pourrait lui préférer l'énergie d'un électron occupant une fonction d'onde atomique *en présence des autres particules* : la variation d'énergie lorsque cet électron est inclus dans une OM est alors due uniquement à la formation de cette OM par combinaison des fonctions atomiques. L'OA 2p<sub>x</sub> possède alors la même énergie que l'OM 1b<sub>1</sub> puisque ce sont deux fonctions identiques. C'est ce qui est réalisé dans les méthodes de Hückel (cf. encadré 1), sauf que les énergies des OA ne sont pas calculées explicitement pour chaque système : on les prend sous la forme d'un paramètre empirique valable pour tous les systèmes. Comme la méthode ne présente pas de terme d'interactions électroniques, les difficultés précédentes sont levées : les trois AO 2p de l'atome d'oxygène ont la même énergie, et l'OM 1b<sub>1</sub> a la même énergie que l'OA 2p<sub>x</sub> et cette OM est donc, du point de vue énergétique, rigoureusement non liante. Ces avantages ont pour prix une description simplificatrice des systèmes moléculaires qui consiste, entre autres, à classer comme « non liantes » des OM ayant en réalité des propriétés liantes ou antiliantes notables. Ce sont ces paramètres empiriques que nous avons utilisés dans tous les diagrammes orbitaires précédents.

### Données expérimentalement accessibles

#### Énergie de dissociation et longueur de liaison

Pour les molécules diatomiques, les énergies de dissociation et les longueurs de liaison expérimentales  $R_e$  (distance internucléaire d'équilibre) disponibles permettent de préciser certains caractères orbitaires. Ces deux paramètres sont liés : la présence d'un électron liant augmente l'énergie de dissociation et raccourcit la liaison (il exerce une force tendant à rapprocher les noyaux, voir plus loin) et inversement.

La molécule de dioxygène présente une énergie de dissociation de 497 kJ/mol avec  $R_e = 121$  pm. Comme dans le cas de H<sub>2</sub>, il est assez aisé de prédire l'évolution de la distance O-O lorsqu'on lui ajoute ou lui ôte des électrons. Si l'on arrache un



Tableau I -  $R_e$  et  $\Delta R_e$  (pm) dans l'état fondamental et divers états de  $O_2^+$ . OM(ion.) est l'OM ayant perdu un électron. Source : NIST [2].

O <sub>2</sub>			N <sub>2</sub>			CO		
OM(ion.)	$R_e$	$\Delta R_e$	OM(ion.)	$R_e$	$\Delta R_e$	OM(ion.)	$R_e$	$\Delta R_e$
aucune	120,7	0	aucune	109,8	0	aucune	112,8	0
1 $\pi_g$	111,6	- 9,1	2 $\sigma_g$	111,6	+ 1,8	3 $\sigma$	111,5	- 1,3
1 $\pi_u$	138,1	+ 17,4	1 $\pi_u$	117,5	+ 7,7	1 $\pi$	124,4	+ 11,6
2 $\sigma_g$	128,0	+ 7,3				2 $\sigma$	116,9	+ 4,1

ou deux électrons des OM 1 $\pi_g$  de O<sub>2</sub>, on dépeuple des OM antiliantes, ce qui renforce la liaison. La distance se raccourcit de O<sub>2</sub> à O<sub>2</sub><sup>+</sup> (de 121 à 112 pm, avec une énergie de dissociation de 770 kJ/mol), puis à 107 pm dans O<sub>2</sub><sup>2+</sup>, alors qu'elle s'allonge lorsqu'on ajoute des électrons dans ces mêmes OM (126 et 149 pm dans O<sub>2</sub><sup>-</sup> et O<sub>2</sub><sup>2-</sup>, respectivement). En outre, certains états excités de O<sub>2</sub><sup>+</sup> correspondant à une ionisation à partir d'OM plus profondes ont été caractérisés expérimentalement. Les variations correspondantes des longueurs de liaison, en signe et en valeur relative, permettent de préciser la nature et l'importance du caractère liant/antiliant de ces OM (tableau I). On confirme ainsi que 1 $\pi_u$  est liante, mais que 2 $\sigma_g$  n'est que faiblement liante.

L'OM 2 $\sigma_g$  de N<sub>2</sub> apparaît faiblement liante car la liaison ne s'allonge que de 1,8 pm quand elle perd un électron. En revanche, l'OM 3 $\sigma$  de CO apparaît faiblement antiliante (malgré l'absence de plan nodal), contrairement à 2 $\sigma$ , un peu plus fortement liante.

Cependant, les données expérimentales précédentes ne sont pas toujours disponibles et peuvent être difficiles à calculer, sauf pour l'état fondamental du cation, c'est-à-dire, en général, résultant de la perte d'un électron de l'OM occupée de plus haute énergie.

### Fréquence de vibration

Les fréquences de vibration des ions peuvent fournir le même renseignement. Par exemple, O<sub>2</sub> présente une vibration de nombre d'onde 1 580 cm<sup>-1</sup> contre 1 950 cm<sup>-1</sup> pour O<sub>2</sub><sup>+</sup>. Pour N<sub>2</sub>, elle est de 2 359 cm<sup>-1</sup>, et de 2 207 cm<sup>-1</sup> pour N<sub>2</sub><sup>+</sup>. Ces variations sont dues à la variation de la constante  $k$  de la force de rappel (ou simplement « constante de force », définie par l'expression de la force  $f$  s'exerçant sur les noyaux pour une élévation  $\Delta R$  à partir de la position d'équilibre  $R_e$  :

$$f = -k \Delta R$$

Le départ d'un électron liant diminue la constante de force et inversement.

### Un outil d'analyse : la spectroscopie photoélectronique

Il est possible de caractériser plus précisément la nature de ces orbitales à l'aide de l'étude de la structure fine du spectre de photoélectrons.

La spectroscopie de photoélectrons utile dans le domaine des énergies orbitales de valence consiste à irradier la molécule dans l'UV lointain (souvent 58,4 nm, soit 21,3 eV). L'énergie  $h\nu$  absorbée sert à extraire de la molécule un électron d'énergie d'ionisation  $E_i$  et son excédent est converti en énergie cinétique  $T$  de cet électron :

$$h\nu = E_i + T$$

On mesure le flux d'électrons d'énergie cinétique  $T$  et on observe un pic quand la relation précédente est satisfaite. Les énergies d'ionisation sont approximativement égales aux

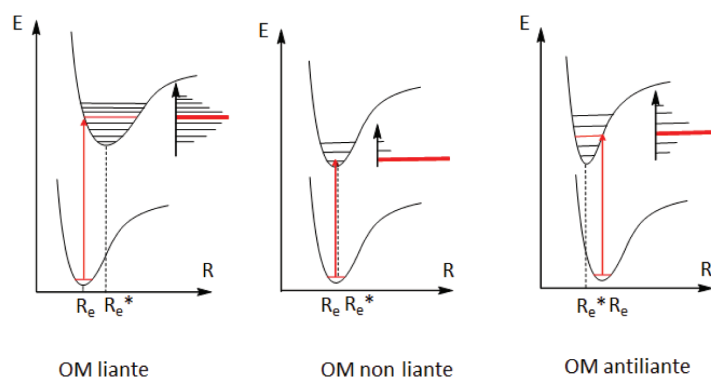


Figure 6 - Photoionisation d'une molécule diatomique AB en fonction de la nature de l'OM concernée. En rouge, transition la plus probable et composante correspondante du spectre.

énergies orbitales. De plus, la forme des pics renseigne sur les caractéristiques de l'OM impliquée, selon les divers cas décrits dans la figure 6, pour l'exemple d'une molécule diatomique AB.

L'état initial de AB est l'état électronique fondamental, de distance d'équilibre  $R_e$  et de constante de force  $k$ . L'énergie vibrationnelle  $E_v$  a pour expression générale :

$$E_v = h\nu_0 (v + 1/2),$$

avec  $\nu_0 = 1/2\pi \sqrt{k/\mu}$  (où  $\mu$  est la masse réduite). À la température ambiante, l'état vibrationnel est l'état fondamental ( $v = 0$ ) pour la plupart des molécules. La valeur la plus probable de  $R$  est alors  $R_e$ . Arracher un électron porte la molécule dans un état excité ionisé AB<sup>+</sup>. Si l'ion est stable, il possède des niveaux vibrationnels discrets, comme la molécule AB dont il est issu. La structure fine du spectre correspond à des transitions entre le niveau vibrationnel  $v = 0$  de AB et les niveaux vibrationnels  $v^* = 0, 1, 2$ , etc. de AB<sup>+</sup>. Trois cas peuvent alors se présenter (figure 6) :

- L'orbitale ionisée est liante : l'état ionisé est moins fortement lié, sa distance internucléaire d'équilibre est  $R_e^* > R_e$  ; sa constante de force  $k^*$  est inférieure à  $k$  et ses niveaux vibrationnels sont plus rapprochés qu'à l'état fondamental. La transition verticale, la plus probable, indiquée en rouge, donne la raie la plus intense, d'autres transitions étant présentes, d'intensité de plus en plus faible de part et d'autre.
- L'OM ionisée est non liante : on a pratiquement  $R_e = R_e^*$  ; la composante  $v = 0 \rightarrow v^* = 0$  est très intense, les autres étant beaucoup plus faibles, voire non observées.
- L'OM ionisée est antiliante : l'état ionisé est plus fortement lié, sa distance internucléaire d'équilibre est  $R_e^* < R_e$  ; sa constante de force  $k^*$  est supérieure à  $k$  et ses niveaux vibrationnels sont moins rapprochés qu'à l'état fondamental. La transition la plus probable, indiquée en rouge, donne la raie la plus intense, d'autres étant présentes, d'intensité de plus en plus faible de part et d'autre.

En résumé, une bande présentant une composante très intense révèle une OM non liante ou quasi non liante. Des bandes comportant de nombreuses composantes révèlent des OM liantes ou antiliantes, les composantes étant plus rapprochées dans le premier cas. Une mesure précise pourra montrer que l'écart de ces composantes est inférieur ou supérieur à celui de l'état fondamental (neutre).

### Exemples

Le spectre de photoélectrons de HCl est donné dans la *figure 7*. L'arrachement d'un électron des OM  $1\pi$  conduit à une structure fine possédant essentiellement une raie (dédoublée par couplage spin-orbite), ce qui caractérise une OM non liante. À l'inverse, l'ionisation de l'OM  $2\sigma$  donne plusieurs raies, ce qui indique clairement la présence d'un caractère nettement liant, bien que cette OM corresponde à un doublet non liant dans la représentation de Lewis.

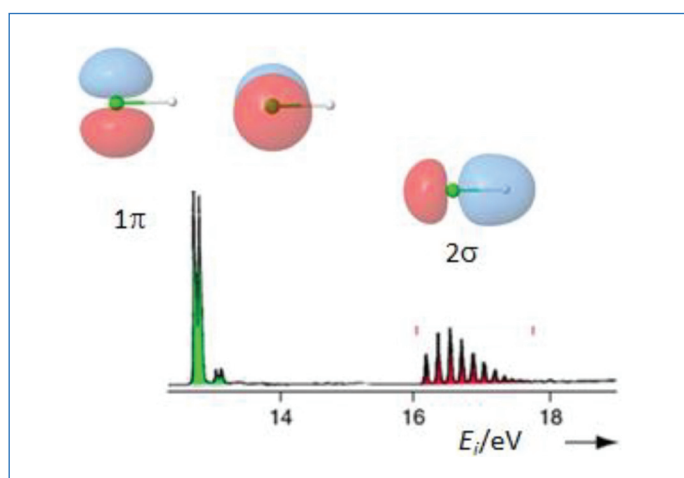


Figure 7 - Spectre de photoélectrons de HCl.

Le spectre de photoélectrons de  $H_2O$  est donné sur la *figure 8*. Les trois massifs observés correspondent à l'arrachement d'un électron respectivement des OM  $1b_2$ ,  $2a_1$  et  $1b_1$ . La structure du massif  $1b_2$  indique la présence d'une OM liante ; celle du massif  $1b_1$ , d'une OM non liante. L'examen de  $2a_1$  indique que cette orbitale est nettement liante.

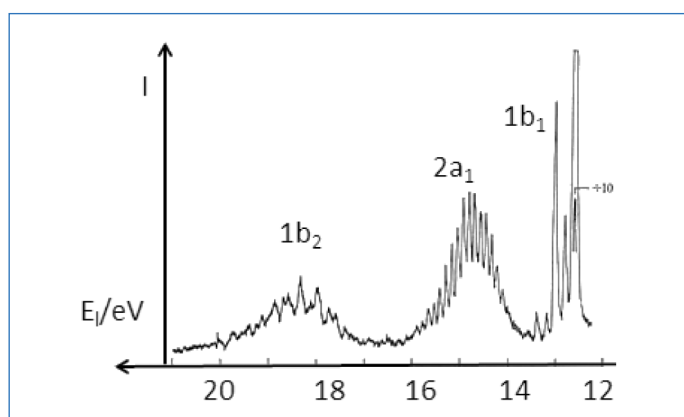


Figure 8 - Spectre de photoélectrons de  $H_2O$ .

Un dernier exemple concerne le spectre de  $O_2$  présenté *figure 9*. Les bandes  $1\pi_g$  et  $1\pi_u$  montrent des écarts des composantes de la structure fine, plus grands pour l'OM antiliante ( $1\pi_g$ ) que pour l'OM liante ( $1\pi_u$ ) : on retrouve ici que les OM  $1\pi_g$  sont antiliantes alors que les OM  $1\pi_u$  sont liantes.

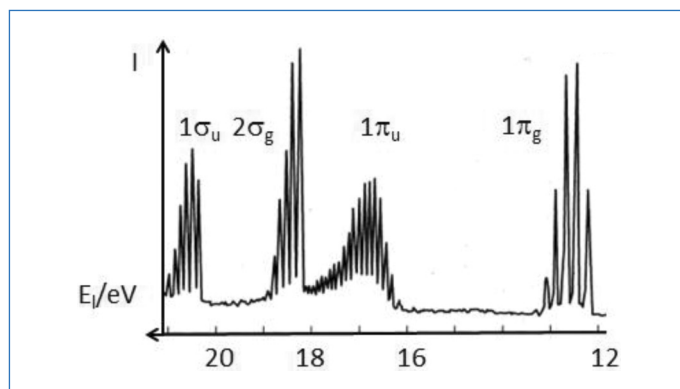


Figure 9 - Spectre de photoélectrons de  $O_2$ .

Les OM  $2\sigma_g$  et  $1\sigma_u$  apparaissent moins liantes que  $1\pi_u$  ou moins antiliantes que  $1\pi_g$  : un spectre à plus haute résolution pourrait permettre d'être plus précis, en comparant les fréquences de vibration des états excités à celle de l'état fondamental.

• Une orbitale est liante selon une liaison si la présence d'un électron dans cette OM augmente l'énergie de liaison, ce qui s'accompagne la plupart du temps d'un raccourcissement de la liaison. La constante de force, et par conséquent la fréquence de la vibration de valence, augmentent également.

### Critères fondés sur la force

La liaison chimique peut être définie comme la force qui maintient des noyaux dans une position d'équilibre en compensant exactement leurs forces de répulsion mutuelles [2]. On peut associer une force à chaque orbitale et deux types de « forces orbitales » ont été utilisés pour déterminer le caractère liant/antiliant des OM<sup>(4)</sup>.

#### Forces orbitales « statiques »

Un premier type de force orbitale est fondé sur le « théorème d'Hellmann-Feynman électrostatique » (voir encadré 2) selon lequel la force exercée par les électrons sur les noyaux peut se calculer de la même manière qu'en électrostatique classique.

La « fonction de force »  $f(x,y,z)$  indique l'importance et le caractère, liant ( $f > 0$ , force attractrice) ou antiliant ( $f < 0$ , force répulsive), de la force exercée par la présence de densité électronique en un point donné  $x,y,z$  de l'espace. On détermine ainsi (*figure 10*) une « région liante » et une « région antiliante », séparées par une surface non liante ( $f = 0$ ). Dans la région liante, la densité électronique attire vers elle les deux noyaux. Dans la région antiliante, elle attire plus fortement le noyau le plus proche que le noyau le plus éloigné, d'où un effet dissociatif sur la liaison.

La *figure 10* montre la section de ces surfaces d'isovaleur de  $f$  (diagramme de Berlin [4]) dans le cas de  $Z_A = Z_B = 1$  à la distance d'équilibre (l'unité de longueur est  $R_e$ ). Comme attendu, la région internucléaire est liante, mais le centre de la liaison n'est pas la région la plus liante.

La densité totale se décompose en la somme des densités orbitales et on peut calculer pour chaque orbitale la force exercée sur chaque noyau par ses électrons [5]. Leur somme sur toutes les orbitales occupées est exactement opposée à la répulsion des noyaux, dans la géométrie d'équilibre. Ces forces orbitales peuvent être qualifiées de « statiques » pour

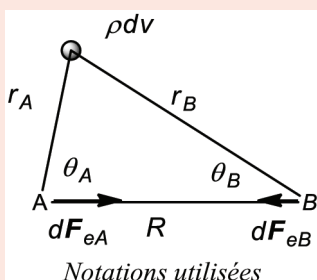
## Encadré 2

### Le théorème d'Hellmann-Feynmann électrostatique

Ce théorème démontre que si on connaît la densité électronique exacte, ou approchée sous certaines conditions, on peut calculer les forces exercées sur les noyaux avec les lois de l'électrostatique classique\*.

Ainsi, elle est la somme des forces exercées par l'autre noyau  $F_{NA}$  et par l'ensemble des électrons  $F_{eA}$ . Dans ces conditions, pour deux noyaux A ( $Z_A$ ) et B ( $Z_B$ ), on a simplement :

$$F_{NA} = F_{NB} = \frac{Z_A Z_B}{R^2}$$



Notations utilisées

Pour  $F_e$ , par raison de symétrie, on ne retient que la composante selon l'axe nucléaire. Avec les notations ci-dessus, la force  $dF_{eA}$  exercée par la charge électronique élémentaire  $\rho dv$  sur le noyau A est (en convenant de compter négativement les forces attractives) :

$$dF_{eA} = - \left[ \frac{Z_A}{r_A^2} \cos \theta_A \right] \rho dv$$

De même, la force  $dF_{eB}$  exercée sur le noyau B est :

$$dF_{eB} = - \left[ \frac{Z_B}{r_B^2} \cos \theta_B \right] \rho dv$$

Les forces totales  $F_{eA}$  et  $F_{eB}$  sont égales, et on peut écrire :

$$\begin{aligned} F_{eA} = F_{eB} &= \int dF_{eA} = \int dF_{eB} = \\ &= - \frac{1}{2} \int \left[ \frac{Z_A}{r_A^2} \cos \theta_A + \frac{Z_B}{r_B^2} \cos \theta_B \right] \rho dv \\ &= - \frac{1}{2} \int f(x, y, z) \rho dv \end{aligned}$$

La force totale exercée sur chaque noyau par les électrons est alors :

$$F = \frac{Z_A Z_B}{R^2} - \frac{1}{2} \int f(x, y, z) \rho dv$$

\* Pour une démonstration simplifiée, voir [3].

les distinguer d'un autre type de forces « dynamiques » qui seront définies dans la section suivante [6].

Cette notion de force permet de comprendre que le recouvrement de deux OA, en augmentant la densité entre les noyaux, exerce une force attractive, liante, en attirant vers elle les deux noyaux. On comprend aussi que si un plan nodal coupe la liaison, la densité électronique est repoussée hors de la région internucléaire vers les zones dissociatives de l'espace.

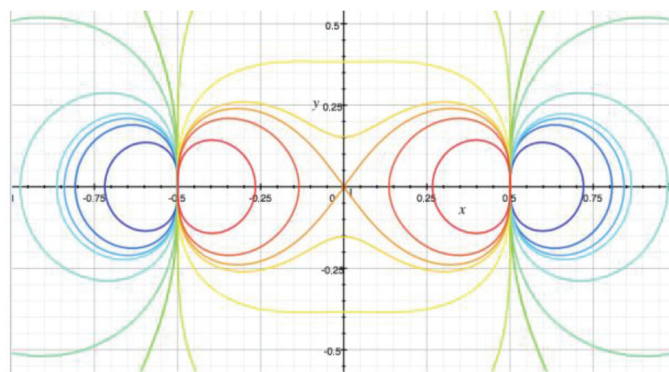


Figure 10 - Diagramme de Berlin. Isovaleurs de la fonction de force  $f(x,y,z)$ . De jaune-vert à rouge : caractère liant croissant ( $f > 0$ ) ; de bleu clair à bleu foncé : caractère antiliant croissant ( $f < 0$ ) ; en vert :  $f = 0$ .

OM	$1\sigma_g$	$1\sigma_u$	$2\sigma_g$	$1\pi_u$	$1\pi_g$
$N_2$	2,682	-0,463	1,150	1,216	
$O_2$	2,934	-0,518	0,174	1,302	0,426
$F_2$	2,447	-0,168	0,516	1,232	0,625

Tableau II - Forces orbitales statiques de quelques diatomiques.

Le *tableau II* présente les forces orbitales des molécules  $N_2$ ,  $O_2$  et  $F_2$ . La valeur 1 correspond à une OM non liante ; les valeurs supérieures et inférieures à 1 correspondent à des OM liantes et antiliantes, respectivement. Elles correspondent au pouvoir d'écrantage d'une paire d'électrons placée dans cette OM : si cet écrantage est égal à 1, il compense exactement la répulsion d'une paire de protons du noyau. S'il est inférieur à 1, il tend à la répulsion des noyaux, et inversement. Ces valeurs sont dans l'ensemble en accord avec les conclusions précédentes. Le seul point surprenant est le caractère légèrement antiliant des OM  $2\sigma_g$  de  $O_2$  et  $F_2$  : la densité électronique extérieure au segment internucléaire l'emporterait donc sur la densité liante entre les noyaux.

• Une orbitale est liante le long d'une liaison si sa densité électronique tend à attirer les noyaux l'un vers l'autre.

### Forces orbitales « dynamiques » : base théorique

On peut définir un autre type de force orbitale fondé sur le théorème de Koopmans. Ce théorème établit que l'énergie  $\epsilon_j$  de la  $i^{\text{ème}}$  orbitale occupée est égale à la différence entre l'énergie Hartree-Fock  $E^0$  de la molécule neutre et celle  $E_i^+$  de la molécule ayant perdu un électron de cette OM, dans l'approximation des orbitales gelées, c'est-à-dire en supposant que les OM de l'ion sont restées identiques à celle du neutre :

$$\epsilon_j = E^0 - E_i^+$$

C'est pourquoi  $\epsilon_j$  est peu différent de l'énergie d'ionisation de l'électron qui occupe cette OM. Malgré les approximations que ce résultat suppose, il bénéficie d'une heureuse compensation d'erreurs qui le rend relativement fiable, surtout pour les OM occupées de plus haute énergie (premières énergies d'ionisation).

Considérons tout d'abord les molécules diatomiques de distance internucléaire  $R$ . Si on dérive par rapport à  $R$  :

$$\frac{d\epsilon_i}{dR} = \frac{dE^0}{dR} - \frac{dE_i^+}{dR} \quad (1)$$



La dérivée de l'énergie orbitale est égale à la différence des forces s'exerçant sur les noyaux lorsqu'un électron de cette OM a été supprimé. Si le paramètre  $R$  a été optimisé dans l'entité neutre ( $R = R_e$ ),  $dE^0/dR = 0$  et on a :

$$\left(\frac{d\varepsilon_i}{dR}\right)_{R=R_e} = -\left(\frac{dE_i^+}{dR}\right)_{R=R_e} \quad (2)$$

Après le départ de l'électron, l'énergie du système évolue en se stabilisant (relaxation), soit par l'allongement de la liaison si  $\varepsilon'_i = d\varepsilon_i/dR$  est positif, ce qui correspond au départ d'un électron liant, soit par son raccourcissement si  $\varepsilon'_i = d\varepsilon_i/dR$  est négatif (électron antiliant) [7].

Dans le cas de molécules polyatomiques, les relations (1) et (2) sont valables en considérant la dérivation par rapport à un paramètre géométrique  $X$ , longueur de liaison (ou autre). On caractérise ainsi le caractère liant/antiliant local de l'OM considérée.

Ces forces orbitales peuvent être qualifiées de « dynamiques » (DOF, « dynamic orbital forces »), car elles n'apparaissent que lors du départ d'un électron. Elles ne sont pas égales aux forces statiques. En effet, d'après l'expression de la somme des énergies orbitales (voir encadré 1) :

$$\sum_{i=1}^n \varepsilon_i = E + V_{ee} - V_{NN}$$

en dérivant, pour une valeur optimisée  $R_e$  de  $R$  :

$$\sum_{i=1}^n \left(\frac{d\varepsilon_i}{dR}\right)_{R=R_e} = 0 + \left(\frac{dV_{ee}}{dR}\right)_{R=R_e} - \left(\frac{dV_{NN}}{dR}\right)_{R=R_e}$$

Le dernier terme est la force de répulsion des noyaux, qui n'est donc pas égale à l'opposé de la somme des DOF (premier membre de la relation). Cependant, on pourra discuter qualitativement le caractère liant (DOF > 0) ou antiliant (DOF < 0) en utilisant les régions définies par la fonction de Berlin présentée précédemment.

• Une orbitale est liante selon une liaison si la dérivée de son énergie par rapport à la longueur de liaison est positive.

Ce critère rejoint le premier critère : en effet, l'énergie d'une OM tend vers l'énergie des OA lors de la rupture de la liaison et tend donc à augmenter si elle est liante, à diminuer si elle est antiliante. Mais on évite ici l'évaluation de l'énergie de ces OA après dissociation. C'est un critère intrinsèque à la molécule.

### Forces orbitales dynamiques des molécules diatomiques

Les DOF ont été calculées pour un certain nombre de molécules diatomiques [8]. Les résultats présentés dans le tableau III sont calculés par une variation finie de  $R$  de 2 à 4 pm selon le cas.

Dans tous les cas, la principale contribution liante est assurée par l'OM  $1\sigma_g$ , qui n'est « annihilée » que pour la moitié environ par sa contrepartie antiliante  $1\sigma_u$ . Chaque OM  $\pi_u$  a une contribution d'environ la moitié de  $1\sigma_g$ . Le poids de  $2\sigma_g$  dans la liaison varie beaucoup. Assez fortement liante dans les molécules telles que  $O_2$ ,  $F_2$  et leurs homologues de la même colonne, pour lesquelles le mélange s-p est faible, cette OM n'est que faiblement liante, voire faiblement antiliante ( $P_2$ ) dans la famille de l'azote. On voit que l'ordre de liaison formel  $N_f$ , tel que défini précédemment, recouvre en réalité des situa-

Tableau III - Forces orbitales dynamiques de diatomiques homonucléaires en unités atomiques (Hartree/Bohr) ; une valeur positive caractérise une OM liante et inversement (d'après [8c]). <sup>(a)</sup>Résultats non publiés.

OM	$1\sigma_g$	$1\sigma_u$	$2\sigma_g$	$1\pi_u$	$1\pi_g$
H <sub>2</sub>	0,164				
Li <sub>2</sub>	0,010				
N <sub>2</sub>	0,394	-0,176	0,047	0,238	
O <sub>2</sub>	0,492	-0,201	0,111	0,209	-0,199
F <sub>2</sub>	0,343	-0,167	0,215	0,136	-0,125
P <sub>2</sub>	0,115	-0,076	-0,008	0,072	
S <sub>2</sub>	0,180	-0,074	0,039	0,095	-0,053
Cl <sub>2</sub>	0,156	-0,063	0,096	0,068	-0,056
As <sub>2</sub> <sup>(a)</sup>	0,115	-0,060	0,003	0,065	
Se <sub>2</sub> <sup>(a)</sup>	0,138	-0,056	0,036	0,073	-0,037
Br <sub>2</sub> <sup>(a)</sup>	0,114	-0,045	0,074	0,050	-0,040

Tableau IV - Forces orbitales dynamiques des orbitales moléculaires (OM) associées aux « paires libres » de quelques espèces isoélectroniques.

OM	CO	CN <sup>-</sup>	NO <sup>+</sup>
3σ	n <sub>C</sub> -0,067	n <sub>C</sub> -0,038	n <sub>N</sub> 0,037
2σ	n <sub>O</sub> 0,052	n <sub>N</sub> -0,114	n <sub>O</sub> -0,053

tions très différentes. Par ailleurs, il serait logique que les paires libres fussent associées à des OM de faible caractère liant/antiliant ; or une seule OM ( $2\sigma_g$ ) présente cette caractéristique pour  $N_2$  et aucune pour  $O_2$ .

Des DOF de quelques espèces diatomiques hétéronucléaires isoélectroniques de  $N_2$  sont présentées dans le tableau IV.

Dans le cas de CO par exemple, les OM  $1\sigma$  et  $\pi$  (cf. figure 3) ont des DOF de 0,377 unités atomiques (u.a.) et 0,242 u.a. respectivement. Les deux OM  $2\sigma$  et  $3\sigma$  présentent un faible caractère liant/antiliant, ce qui permet de les assimiler aux « paires non liantes » de Lewis. Leur localisation est précisée par la nomenclature  $n_X$ .

Ces résultats permettent d'interpréter l'influence de la protonation sur la longueur de liaison. La protonation a pour effet de dépeupler partiellement l'OM participant à la liaison X-H et a le même effet qualitatif que l'ionisation à partir de cette OM. Ainsi, la liaison CO se raccourcit dans  $(H-CO)^+$  et s'allonge dans  $(CO-H)^+$  ; celle de CN<sup>-</sup> se raccourcit à la fois dans H-CN et CN-H. À noter que la complexation de métaux de transition correspond également à un transfert d'électrons d'une OM du ligand vers le métal, ce qui équivaut à une ionisation partielle du ligand.

### Paires libres de petites molécules : pas si « non liantes » que ça ! [9]

La figure 11 montre les OM de valence de la molécule HF, avec un code visuel traduisant le caractère des OM. Des flèches bleues/rouges indiquent un caractère liant vs. antiliant (DOF > 0 vs. DOF < 0) et leur épaisseur est proportionnelle à la valeur absolue de la DOF. Ici, toutes les OM sont liantes. Les OM  $1\pi$ , bien que  $2p$  pures, ont un caractère liant non négligeable, d'autant plus qu'elles contiennent en tout quatre électrons. Ceci se confirme par l'allongement de la liaison dans

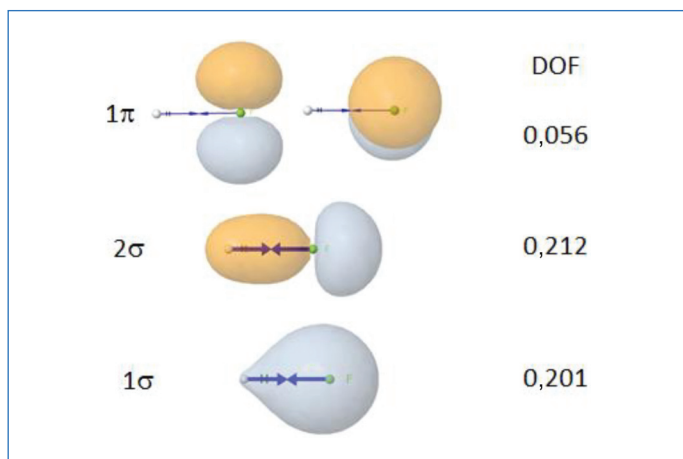


Figure 11 - Orbitales moléculaires de valence de H-F. Les flèches bleues, d'épaisseur proportionnelle à la force orbitale dynamique (unités atomiques), symbolisent leur caractère liant.

OM	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> Se
1b <sub>1</sub> (n <sub>p</sub> )	0,042	0,003	0,003
2a <sub>1</sub> (n <sub>sp</sub> )	0,098	0,040	0,032
1b <sub>2</sub> (σ <sub>y</sub> )	0,294	0,156	0,132
1a <sub>1</sub> (σ <sub>z</sub> )	0,283	0,146	0,127

Tableau V - Forces orbitales dynamiques en unités atomiques (cf. figure 5) de molécules AH<sub>2</sub>.

l'ion HF<sup>+</sup> de 91,7 à 100,1 pm et l'abaissement de son nombre d'onde de vibration de 4 138 à 3 090 cm<sup>-1</sup>. En effet, la densité de ces OM est légèrement supérieure dans la région liante de l'espace. De même, l'OM 2σ qui est habituellement assimilée à la troisième paire libre de H-F a en fait un caractère liant supérieur à l'OM 1σ.

De même, dans les molécules AH<sub>2</sub> et AH<sub>3</sub>, les paires « non liantes » peuvent présenter une appréciable contribution à la liaison.

Dans H<sub>2</sub>O (tableau V), la paire 2a<sub>1</sub> représente plus de 15 % des liaisons O-H (décrites par les OM 1a<sub>1</sub> et 1b<sub>2</sub>) et la paire 1b<sub>1</sub> environ 7 %, soit à elles deux environ un cinquième des liaisons. Dans H<sub>2</sub>S et H<sub>2</sub>Se, le caractère liant de 1b<sub>1</sub> devient négligeable. Dans la série AH<sub>3</sub>, on trouve, de façon surprenante, que la paire libre est liante pour NH<sub>3</sub> (DOF = 0,024 u.a.), mais antiliante pour PH<sub>3</sub> (DOF = -0,013 u.a.) et AsH<sub>3</sub> (DOF = -0,013 u.a.) (figure 12). Ces résultats sont corroborés par les variations de longueurs de liaison et des fréquences de vibration dans les ions et les espèces protonées, ainsi que par les spectres de photoélectrons.

### Énergie de liaison et séparation σ-π

Dans le cas où une molécule est assez bien décrite au niveau Hartree-Fock, la somme Σ(DOF) des dérivées des énergies orbitales des électrons de valence est reliée à l'énergie de liaison intrinsèque ou plus simplement énergie de liaison. Rappelons que l'énergie de dissociation d'une liaison AB, telle qu'on peut la déterminer expérimentalement, correspond au processus AB → A + B, où A et B sont dans leur état géométrique et électronique le plus stable. L'énergie de liaison correspond au processus précédent, mais dans le cas fictif où A et B seraient dans le même état électronique et géométrique que dans AB.

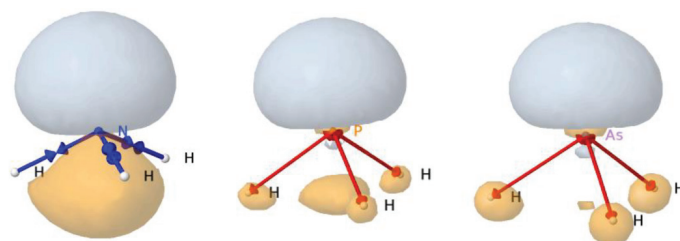


Figure 12 - Orbitales moléculaires occupées de plus haute énergie de NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub> et AsH<sub>3</sub>. La couleur bleu/rouge correspond au caractère liant/antiliant.

	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Butadiène	
					C1C2	C2C3
Σ(DOF) <sub>t</sub>	0,413	0,480	0,521	0,616	0,488	0,478
Σ(DOF) <sub>σ</sub>	0,392	0,342	0,267	0,145	0,256	0,433
Σ(DOF) <sub>π</sub>	0,020	0,139	0,254	0,471	0,232	0,045
% σ	94,9	71,3	51,2	23,5	52,6	90,6

Tableau VI - Somme totale Σ(DOF)<sub>t</sub> des contributions des orbitales moléculaires à la liaison CC. Σ(DOF)<sub>σ</sub> et Σ(DOF)<sub>π</sub> sont les contributions σ et π totales (unités atomiques).

Les énergies des liaisons CC, par exemple, sont bien corrélées linéairement à la somme Σ(DOF) dans la série cyclopropane, éthane, benzène, éthylène, acétylène. Les sommes Σ(DOF)<sub>σ</sub> et Σ(DOF)<sub>π</sub> relatives respectivement aux OM σ et π permettent d'évaluer leur participation à la liaison (tableau VI) [10]. On peut aussi évaluer la participation d'une OM donnée à l'énergie de liaison.

On voit, sans surprise, que la liaison CC de l'éthane est essentiellement de nature σ, avec cependant une participation liante de type π, qui correspond à l'hyperconjugaison. En revanche, le fait que la participation σ soit, dans l'éthylène, peu supérieure et, dans l'acétylène, très inférieure à la participation π peut surprendre. Ceci semble contradictoire avec le fait que dans l'éthylène, la dissociation de la liaison π nécessite environ 280 kJ/mol et la dissociation totale de C=C nécessite environ 620 kJ/mol. Mais la dissociation de la liaison π modifie la liaison σ (la longueur CC et l'hybridation, entre autres, ont changé), alors que les résultats du tableau VI correspondent à des valeurs intrinsèques. En particulier (figure 13), le caractère liant de l'OM σ de plus haute énergie décroît fortement le long de CC dans la séquence C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, alors que son caractère liant selon les liaisons CH augmente. Cette OM est pratiquement non liante selon CC, la liaison σ étant assurée par des OM plus profondes.

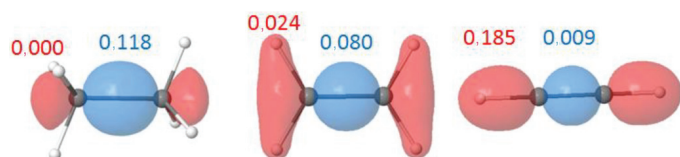


Figure 13 - Orbitales moléculaires σ de plus haute énergie de l'éthane, l'éthylène et l'acétylène. Forces orbitales dynamiques (unités atomiques) par rapport à CC (en bleu) et à CH (en rouge).

On a reporté dans le tableau VI les résultats relatifs au butadiène, dont les OM π occupées sont représentées en figure 14, avec les valeurs des DOF sur les liaisons CC. La liaison C1=C2 est peu différente de celle de l'éthylène, quoiqu'un peu moins

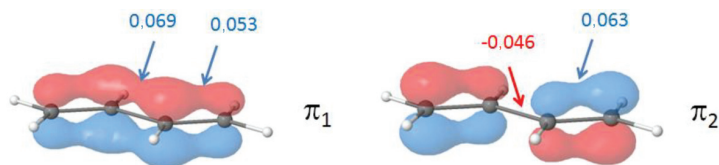


Figure 14 - Forces orbitales dynamiques (unités atomiques) selon chaque liaison CC des orbitales moléculaires  $\pi$  occupées du butadiène.

forte. La liaison C2-C3 est, comme attendu, plus forte que celle de l'éthane, mais en grande part à cause du renforcement de la liaison  $\sigma$ .

Un cas particulièrement intéressant ayant donné lieu à des débats animés est celui du propellane qui présente formellement une liaison  $\sigma$  CC centrale (en rouge figure 13). Il s'agit d'une liaison « inversée », car résultant d'un recouvrement de deux hybrides s+p par leur « petit » lobe. Selon certains auteurs, cette liaison aurait une énergie intrinsèque importante, de l'ordre de 240 kJ/mol, alors que d'autres résultats suggèrent qu'elle serait très faible [11].

L'OM provenant du recouvrement « inverse » est représentée en figure 15 : c'est l'OM occupée de plus haute énergie de la molécule et, avec une valeur  $\text{DOF} = -0,009$  u.a., elle est trouvée pratiquement non liante. Cette OM est assez semblable aux OM  $2\sigma_g$  de  $\text{N}_2$ ,  $\text{P}_2$  ou  $\text{As}_2$  (tableau III) ou de l'OM de l'acétylène de la figure 13. En effet, malgré leur « aspect liant », ces OM ont une densité importante dans la région antiliante de la figure 10. Si on fait la somme  $\Sigma(\text{DOF})_\sigma$  de toutes les contributions  $\sigma$  à la liaison centrale du propellane, on trouve une valeur de  $-0,03$  u.a., correspondant à un caractère  $\sigma$  pratiquement nul. Selon ces résultats, la liaison est donc entièrement de type  $\pi$ , assurée par des lobes « bananes » localisés sur les ponts C-CH<sub>2</sub>-C ( $\Sigma(\text{DOF})_\pi = 0,275$  u.a.) [12].

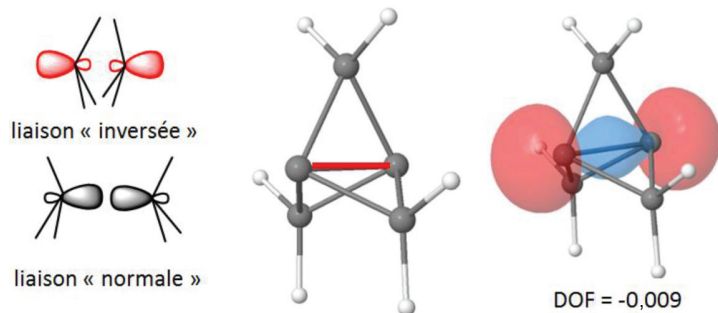


Figure 15 - Liaison  $\sigma$  centrale du propellane et orbitale moléculaire associée.

## Orbitales liantes et antiliantes, retour à l'amphi

Lors des premiers cours de chimie théorique, en première ou deuxième année postbac, on construit les diagrammes d'OM « manuellement » par interaction de niveaux atomiques. On définit le caractère liant, non liant ou antiliant par l'énergie des OM relativement aux énergies des OA. L'analyse des configurations électroniques qui en découlent permet de rationaliser plusieurs propriétés moléculaires telles que l'évolution des distances de liaison lors d'ionisation, la multiplicité de spin, etc. Dans une certaine mesure, il est également possible d'établir une correspondance entre configuration électronique et structure de Lewis.

Ce critère énergétique trouve rapidement ses limites avec les OM calculées par les méthodes de Hartree-Fock, car il est difficile de choisir une référence indiscutable pour les niveaux atomiques. La notion d'OM liante ou antiliante peut alors

être définie en analysant les forces (statiques ou dynamiques) qui s'exercent sur les noyaux ; on dispose alors de critères rigoureux mais difficilement utilisables dans l'enseignement. Cependant, le diagramme de Berlin (figure 10) peut être à la base d'une discussion qualitative à la fois sur la liaison chimique et sur le caractère liant et antiliant des OM.

Les auteurs remercient Jean-Pierre Foulon pour la relecture attentive de cet article.

## Notes et références

- [1] Dans cette partie, on donne les résultats de calculs semi-empiriques AM1, disponibles sur le site Orbimol ([www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol/fr/index-fr.shtml](http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol/fr/index-fr.shtml)).
- [2] Les orbitales OA de valence décrivent les électrons de valence et sont donc, dans les blocs s et p, les OA de plus grand nombre quantique principal  $n$ .
- [3] Par souci de simplicité, cette numérotation se limitera ici aux OM de valence, alors qu'en principe, elle implique l'ensemble des OM.
- [4] Certains auteurs anglophones distinguent le caractère liant/antiliant fondé sur la force (binding/antibinding) de celui fondé sur l'énergie (bonding/antibonding).
- [5] Pauling L., *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: an Introduction to Modern Structural Chemistry*, 3<sup>e</sup> ed., Cornell University Press, 1960.
- [6] <https://webbook.nist.gov/chemistry>
- [7] Chaquin P., Gutlé C., Reinhardt P., Liaison(s) chimique(s) : forces ou énergie ? En tout cas, électrostatique !, *L'Act. Chim.*, 2014, 384, p. 29.
- [8] Berlin T.J., Binding regions in diatomic molecules, *Chem. Phys.*, 1951, 19, p. 208.
- [9] Bader R.F.W., Bandrauk A.D., Molecular charge distributions and chemical binding. III. The isoelectronic series  $\text{N}_2$ , CO, BF, and  $\text{C}_2$ , BeO, LiF, *J. Chem. Phys.*, 1968, 49, p. 1653 ; Bader R.F.W., Keaveny J., Cade P.E., Molecular charge distributions and chemical binding. II. First-row diatomic hydrides, AH, *J. Chem. Phys.*, 1967, 47, p. 3381 ; Cade P.E., Bader R.F.W., Henneker W.H., Keaveny I., Molecular charge distributions and chemical binding. IV. The second-row diatomic hydrides AH, *J. Chem. Phys.*, 1969, 50, p. 5313.
- [10] Averill F.W., Painter G.S., Orbital forces and chemical bonding in density-functional theory: application to first-row dimers, *Phys. Rev. B*, 1986, 34, p. 2088.
- [11] Tal T., Katriel J., Bonding criteria for diatomic molecular orbitals and relations among them, *Theoret. Chim. Acta*, 1977, 46, p. 173.
- [12] a) Bickelhaupt F.M., Nagle J.K., Klemm W.L., Role of s-p orbital mixing in the bonding and properties of the second-period diatomic molecules, *J. Phys. Chem. A*, 2008, 112, p. 2437 ; b) Robinson P.J., Alexandrova A.N., Assessing the bonding properties of individual molecular orbitals, *J. Phys. Chem. A*, 2015, 119, p. 12862 ; c) Chaquin P., Canac Y., Lepetit C., Zargarian D., Chauvin R., Estimating local bonding/antibonding character of canonical molecular orbitals from their energy derivatives: the case of coordinating lone pair orbitals, *Int. J. Quant. Chem.*, 2016, 116, p. 1285.
- [13] Chaquin P., Fuster F., Bonding/antibonding character of "lone pair" molecular orbitals in small molecules (AH, AH<sub>2</sub>, AH<sub>3</sub>, AF<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>CO) from their energy derivatives; consequences for experimental data, *ChemPhysChem*, 2017, 18, p. 2873.
- [14] Fuster F., Chaquin P., Analysis of carbon-carbon bonding in small hydrocarbons and dicarbon using dynamic orbital forces: bond energies and sigma/pi partition. Comparison with sila compounds, *Int. J. Quantum Chem.*, 2019, 119, e25996.
- [15] Wiberg K.B. Walker F.H., [1.1.1]propellane, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, p. 5239 ; Feller D., Davidson E.R., Ab initio studies of [1.1.1]- and [2.2.2]propellane, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, p. 4133 ; Kar T., Jug K., Origin of the bridge bond in [1.1.1]propellane, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, 256, p. 201 ; Wu W., Gu J., Song J., Shaik S., Hiberty P.C., The inverted bond in [1.1.1]propellane is a charge-shift bond, *Angew. Chem.*, 2009, 121, p. 1435 ; Stohrer W., Hoffmann R., The electronic structure and reactivity of strained tricyclic hydrocarbons, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94, p. 779 (bibliographie non exhaustive).
- [16] Laplaza R., Contreras J., Fuster F., Volatron F., Chaquin P., The inverted bonds revisited: analysis of *in silico* models and of [1.1.1]propellane using orbital forces, *Chem. Eur. J.*, accepté pour publication.

Patrick CHAQUIN\*, professeur émérite, François VOLATRON, directeur de recherche, Franck FUSTER, maitre de conférences.

\*Sorbonne Université, Laboratoire de Chimie Théorique (LCT).  
Courriel : patrick.chaquin@lct.jussieu.fr