



HAL
open science

Les multiples visages des orbitales moléculaires

Vincent Tognetti, A. Moncombe

► **To cite this version:**

Vincent Tognetti, A. Moncombe. Les multiples visages des orbitales moléculaires. Bulletin de l'Union des Physiciens (1907-2003), 2016, 110, pp.1139-1165. hal-01389145

HAL Id: hal-01389145

<https://hal.science/hal-01389145>

Submitted on 18 Feb 2022

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.

Les multiples visages des orbitales moléculaires

Vincent TOGNETTI^a, Aurélien MONCOMBLE^b

^a Chimie organique et bioorganique - réactivité et analyse (COBRA) Université de Rouen - 76821 Mont-Saint-Aignan Cedex, vincent.tognetti@univ-rouen.fr

^b Univ. Lille, CNRS, UMR 8516 – LASIR - Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman - 59000 Lille, France, aurelien.moncomble@univ-lille1.fr

Résumé

Les orbitales moléculaires sont devenues un outil d'analyse incontournable dans les programmes universitaires et de classes préparatoires. Pourtant, leur définition et leur signification ne sont pas aussi univoques que leur omniprésence pédagogique le suggère. Il s'agit au contraire d'une notion protéiforme dont il importe, sans en remettre en cause l'utilité, de délimiter les contours et les limites d'application.

1. Introduction

Le concept d'orbitale moléculaire (OM) est abondamment utilisé dans l'enseignement supérieur, notamment en premier cycle universitaire et en classes préparatoires, aussi bien pour décrire la structure électronique des molécules que pour caractériser leur réactivité [1-4]. La théorie dite « des orbitales moléculaires » constitue de fait la première (et souvent l'unique) approche quantique de la liaison chimique présentée aux chimistes non théoriciens, principalement sous forme de diagrammes d'énergie et de schémas de recouvrements orbitaux (appliqués à des molécules organiques ou à des complexes organométalliques), tandis que la rationalisation et la prédiction des mécanismes réactionnels sont abordées qualitativement (pour déterminer une approche possible) ou semi-quantitativement (pour classer des composés selon leur réactivité) presque exclusivement sous l'angle de « l'approximation des orbitales frontalières » et des diagrammes de corrélation (l'établissement des règles de Woodward-Hoffmann en étant l'illustration la plus célèbre) [1-4].

Ces deux méthodes, dont les vertus explicatives et l'intérêt pédagogique sont indéniables [4], semblent si familières qu'elles ont pu, du moins partiellement, dissimuler l'ambiguïté et les subtilités qui sous-tendent, non seulement leur utilisation, mais aussi leur définition [5] et, plus fondamentalement, leur nature épistémologique [6,7].

L'objectif de cet article est principalement de fournir et de mettre en relation, dans un unique document facilement accessible aux enseignants, des éléments de réflexion soit rarement abordés dans les ouvrages de référence de premier cycle, soit qui le sont seulement de manière éparse. En ce sens, il s'adresse plus particulièrement aux enseignants de licence ou de classes préparatoires non-spécialistes en chimie quantique qui désirent approfondir leurs connaissances au-delà des bases suffisantes à l'établissement de leurs cours. En aucun cas ce chapitre ne vise à se substituer aux manuels déjà existants, souvent remarquables, ou à proposer une nouvelle approche de l'enseignement de la chimie quantique. Son but, plus modeste, est d'illustrer la double difficulté éventuelle que représentent l'*obtention* et l'*applicabilité* des orbitales moléculaires.

À cette fin, quelques rappels préliminaires de chimie quantique sont nécessaires [8,9]. Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer (qui permet de découpler les problèmes électroniques et nucléaires) et en excluant tout effet relativiste, on considère l'équation de Schrödinger électronique indépendante du temps (équation 1) qui décrit les états quantiques stationnaires accessibles pour le système électronique total (en utilisant la notation de Dirac et avec $j \in \mathbb{N}$) :

$$\hat{H}_e |\psi_j^e\rangle = E_j^e |\psi_j^e\rangle \quad (1)$$

où \hat{H}_e représente l'opérateur d'énergie (« le hamiltonien ») électronique du système, somme des opérateurs d'énergie cinétique des électrons (\hat{T}_e), d'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons (\hat{V}_{ne}) et de répulsion entre chaque couple d'électrons (\hat{V}_{ee}) :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2)$$

Les états stationnaires fondamentaux ($|\psi_0^e\rangle$) et excités ($|\psi_{j>0}^e\rangle$), vecteurs de l'espace de Hilbert du problème, peuvent être représentés par des fonctions (possiblement à valeurs complexes) de plusieurs variables dépendant de la position (\vec{r}_i) et du spin électronique (\mathbf{S}_i) de chacun des N électrons :

$$|\psi_j^e\rangle \text{ représentés par } \psi_j^e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \dots, \mathbf{S}_N) \quad (3)$$

Il est essentiel de noter que chaque état quantique électronique est a priori représenté par *une et une seule* fonction d'onde *polyélectronique*, caractérisé par *une seule* équation aux dérivées partielles, propriété que R. Feynman a plaisamment résumée par : « All of history's effect upon the future of the Universe could be obtained from a single gigantic wave function »[10], au

contraire de la mécanique classique où un système à N corps est régi par un système de N équations différentielles (une pour chaque corps), éventuellement couplées. Les équations 1 à 3 ne font donc intervenir a priori aucune des fonctions *monoélectroniques* que sont les orbitales moléculaires.

Il est dès lors légitime de se demander s'il est possible de construire les fonctions d'onde à N électrons de l'équation 3 à partir de fonctions à un électron, plus simples conceptuellement.

Nous montrerons que la réponse est positive si l'on considère un hamiltonien simplifié (section 2), si l'on cherche seulement une solution approchée au problème exact (section 3), ou si l'on se restreint à la description de la densité électronique exacte à défaut de la fonction d'onde exacte (section 4) : autant d'approches différentes (mais non exclusives l'une de l'autre) du même problème quantique (déterminer les niveaux d'énergie quantiques du système polyélectronique).

La section 5, quant à elle, sera consacrée au problème « inverse ». Supposons en effet que la fonction polyélectronique soit connue, peut-on alors en extraire des fonctions monoélectroniques porteuses de sens chimique et qui présenteraient le double avantage pédagogique considérable d'être à la fois plus simples mathématiquement et facilement représentables graphiquement ? Plusieurs approches complémentaires seront exposées dans cette section. La section 6 présentera quelques éléments pratiques relatifs à l'obtention de ces OM qui seront comparées dans la section 7. Le lecteur intéressé principalement par les aspects applicatifs pourra, en première lecture, se reporter directement aux sections 5 et 7.

2. Les orbitales moléculaires comme solutions exactes d'un hamiltonien simplifié

En première approximation, certes grossière, on peut négliger la répulsion entre électrons. Pour un système à deux électrons, l'équation 2 s'écrit alors :

$$\hat{H}_{el}^{simpl} = \hat{T}_{el1} + \hat{T}_{el2} + \hat{V}_{ne1} + \hat{V}_{ne2} = \underbrace{(\hat{T}_{el1} + \hat{V}_{ne1})}_{\hat{H}_1} + \underbrace{(\hat{T}_{el2} + \hat{V}_{ne2})}_{\hat{H}_2} \quad (4)$$

où \hat{T}_{ei} est l'opérateur d'énergie cinétique de l'électron i et \hat{V}_{nei} celui d'interaction de cet électron avec l'ensemble des noyaux. D'après l'équation 3, les états propres de \hat{H}_e^{simpl} peuvent être représentés par des fonctions du type $\psi_j^e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2)$. Par commodité, on se restreindra par la suite à l'état fondamental (en omettant l'indice 0 par souci de concision). On peut dès lors montrer que la fonction d'onde suivante :

$$\psi_{simpl}^e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2) = \varphi^a(\vec{r}_1, \mathbf{s}_1) \square \varphi^b(\vec{r}_2, \mathbf{s}_2) \quad (5)$$

avec

$$\begin{aligned} \hat{H}_1 \varphi^a(\vec{r}_1, \mathfrak{S}_1) &= E_a \varphi^a(\vec{r}_1, \mathfrak{S}_1) \\ \hat{H}_2 \varphi^b(\vec{r}_1, \mathfrak{S}_1) &= E_b \varphi^b(\vec{r}_1, \mathfrak{S}_1) \end{aligned} \quad (6)$$

et

$$E^{el} = E_a + E_b \quad (7)$$

est une fonction d'onde propre de \hat{H}_e^{simpl} . Chacune des fonctions *monoélectroniques* φ^a et φ^b est solution d'une équation de type Schrödinger, indépendante de l'autre, faisant intervenir un hamiltonien *monoélectronique* \hat{H}_{1ou2} (qui n'est donc pas le hamiltonien total). Une telle solution n'est pas satisfaisante d'un point de vue physique puisqu'elle ne tient pas compte du principe d'*antisymétrie* de Pauli. En effet, l'électron étant une particule de spin demi-entier (*fermion*), le théorème spin-statistique [11] impose que la fonction d'onde polyélectronique change de signe lorsqu'on échange deux électrons. En d'autres termes, la fonction d'onde doit vérifier :

$$\psi_{simpl}^{el}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \mathfrak{S}_1, \mathfrak{S}_2) = -\psi_{simpl}^{el}(\vec{r}_2, \vec{r}_1, \mathfrak{S}_2, \mathfrak{S}_1) \quad (8)$$

L'équation 5 peut alors être « antisymétrisée » sous la forme (dite « déterminant de Slater ») :

$$\tilde{\psi}_{simpl}^{el}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \mathfrak{S}_1, \mathfrak{S}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi^a(\vec{r}_1, \mathfrak{S}_1) \varphi^b(\vec{r}_2, \mathfrak{S}_2) - \varphi^a(\vec{r}_2, \mathfrak{S}_2) \varphi^b(\vec{r}_1, \mathfrak{S}_1)] \quad (9)$$

Remarquons que si φ^a et φ^b sont choisies de telle sorte qu'elles vérifient l'équation 6, on a de nouveau $\hat{H}_{simpl}^{el} |\tilde{\psi}_{simpl}^{el}\rangle = E^{el} |\tilde{\psi}_{simpl}^{el}\rangle$ avec $E^{el} = E_a + E_b$, et le problème aux valeurs propres posé par l'équation de Schrödinger est donc résolu. On nommera alors φ^a et φ^b les (spin)orbitales moléculaires de ce problème (dit à « électrons sans interaction »). Il est essentiel de noter que $\varphi^{a,b}$ et ψ^{el} ne « vivent » pas dans le même espace fonctionnel¹ et qu'il n'y aurait donc aucun sens à faire agir \hat{H}_e^{simpl} sur $\varphi^{a,b}$.

Dans la famille des hamiltoniens simplifiés, il est important de mentionner la catégorie regroupant les méthodes de type « Hückel » et « Hückel étendu », notamment exploitées par R. Hoffmann. Dans celles-ci, le hamiltonien *monoélectronique* $\hat{H}_{Hückel}$ considéré n'est pas explicitement décrit en termes d'*opérateurs*, mais seulement par une *paramétrisation*

¹ D'un point de vue mathématique, leurs parties spatiales appartiennent respectivement aux espaces de Hilbert $L^2(\mathbb{R}^3)$ et $L^2(\mathbb{R}^6)$.

élémentaire de sa représentation *matricielle* (les valeurs des éléments $H_{ij}^{ij} = \langle \varphi_i^{Hückel} | \hat{H}_{Hückel}^{el} | \varphi_j^{Hückel} \rangle$ sont fixées empiriquement). Malgré les approximations considérables sur lesquelles elles sont fondées, ces méthodes ont permis la justification de règles fondamentales comme celles d'Hückel et de Baird relatives à l'aromaticité des hydrocarbures.

3. Les orbitales moléculaires pour construire les solutions approchées d'un hamiltonien exact

Qu'en est-il maintenant lorsque l'interaction entre les deux électrons est prise en compte de manière explicite? Il est possible de montrer que la fonction d'onde biélectronique ne peut *jamais* se mettre exactement sous la forme de l'équation 9 [8]. On peut en revanche chercher, au sein de cette sous-famille d' « approximations orbitales », la « meilleure » au sens énergétique, c'est-à-dire déterminer les fonctions φ^a et φ^b (correctement normées) telles que l'énergie obtenue pour la fonction polyélectronique, dite alors de Hartree-Fock (HF), construite selon l'équation 9 de la section 2 ($\psi_{HF}^{el}(\varphi^a, \varphi^b) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{HF}^a(\vec{r}_1, s_1) \varphi_{HF}^b(\vec{r}_2, s_2) - \varphi_{HF}^a(\vec{r}_2, s_2) \varphi_{HF}^b(\vec{r}_1, s_1)]$) soit la plus basse possible lorsqu'on fait agir le hamiltonien moléculaire *exact* :²

$$E_{HF}^{el} = \underset{\varphi^a, \varphi^b}{\text{Min}} \langle \psi_{HF}^{el}(\varphi^a, \varphi^b) | \hat{H}_{el} | \psi_{HF}^{el}(\varphi^a, \varphi^b) \rangle \quad (10)$$

Les OM correspondantes sont appelées (spin)orbitales moléculaires (canoniques) Hartree-Fock (HF) [8,9] et sont solutions d'équations *couplées* impliquant l'opérateur de Fock $\hat{F}^{\{\varphi^a, \varphi^b\}}$:

$$\begin{aligned} \hat{F}^{\{\varphi^a, \varphi^b\}} \varphi_{HF}^a(\vec{r}, s) &= E_a \varphi_{HF}^a(\vec{r}, s) \\ \hat{F}^{\{\varphi^a, \varphi^b\}} \varphi_{HF}^b(\vec{r}, s) &= E_b \varphi_{HF}^b(\vec{r}, s) \end{aligned} \quad (11)$$

Ce couplage provient du fait que la construction de l'opérateur de Fock $\hat{F}^{\{\varphi^a, \varphi^b\}}$ appliqué à chaque fonction monoélectronique nécessite la connaissance de l'ensemble de ces fonctions, comme l'indique la notation (un algorithme d' « autocohérence » est alors utilisé pour résoudre ce système d'équations). D'un point de vue physique, cela correspond à une approche de type « champ moyen » où chaque électron ressent le potentiel moyen créé par les autres électrons, stratégie également utilisée en physique, par exemple pour la chaîne d'Ising. En conséquence,

² Il existe un théorème fondamental en mécanique quantique (appelé « principe variationnel » [8,9]) qui montre que la valeur minimale de $\langle \psi | \hat{H}^{el} | \psi \rangle$ est précisément l'énergie du niveau fondamental, obtenue pour $\psi = \psi_0^{el}$.

l'énergie obtenue par cette méthode n'est pas égale, comme précédemment, à la simple somme de ces énergies orbitales, en raison d'un « double comptage » des répulsions électroniques :

$$E_{HF}^{el}[\psi_{HF}^{el}] = E_a + E_b - E_{ee}[\psi_{HF}] \quad (12)$$

Il provient du fait que chaque énergie orbitale dépend des interactions avec les N-1 autres électrons. Ainsi la somme des énergies tient compte deux fois de chaque énergie d'interaction : dans l'énergie associée au premier électron et dans celle associée au deuxième.

En d'autres termes, une erreur importante est commise en assimilant l'énergie E_{HF}^{el} de la fonction d'onde Hartree-Fock à la somme des énergies orbitales. À titre d'exemple,³ pour la molécule de dihydrogène, l'énergie électronique HF est égale à -50,4 eV alors que la somme des énergies des orbitales occupées vaut -32,6 eV. Rappelons que l'énergie moléculaire, quant à elle, inclut aussi l'énergie de répulsion entre noyaux E_{NN} :

$$E_{HF}^{mol} = E_{HF}^{el} + E_{NN} = E_a + E_b + (E_{NN} - E_{ee}) \quad (13)$$

E_{NN} et E_{ee} (toutes deux positives) se compensant partiellement, la somme des énergies orbitales constituera une approximation de l'énergie moléculaire de meilleure qualité qu'elle ne l'est pour l'énergie électronique (pour H_2 , $E_{HF}^{mol} = -30,7$ eV). L'erreur commise reste néanmoins non négligeable, si bien qu'il est discutable d'utiliser les énergies orbitales HF des OM et des OA pour calculer l'énergie de liaison comme semblent le requérir certains exercices de premier cycle.

En outre, malheureusement, E_{HF}^{el} demeure souvent trop éloignée de l'énergie électronique exacte pour pouvoir être utilisée quantitativement en chimie théorique. La différence $E_{exacte}^{el} - E_{HF}^{el}$, toujours positive en raison du principe variationnel (voir note 2), s'appelle l'énergie de corrélation. Si elle semble de prime abord négligeable (0,5% pour H_2O), elle se révèle cependant indispensable pour déterminer des barrières d'activation⁴ et pour traiter par exemple les liaisons noncovalentes, notamment celles impliquant les interactions de type dispersion. Elle est à l'origine de l'existence d'un minimum énergétique [12] pour les dimères

³ Les calculs numériques ont été réalisés avec le logiciel Gaussian 09 et les bases de fonctions gaussiennes 6-31+G(d) ou 6-311+G(d). La fonctionnelle d'échange-corrélation B3LYP a été utilisée pour les calculs DFT.

⁴ Une barrière d'activation typique en chimie organique est de l'ordre de 80 kJ mol⁻¹. À titre comparatif, l'énergie moléculaire totale de la simple molécule d'eau est environ 200 000 kJ mol⁻¹ et son énergie de corrélation électronique de l'ordre de 1 000 kJ mol⁻¹. Les processus chimiques impliquent toujours des différences d'énergie infimes en comparaison de l'énergie totale du système étudié. Notons cependant que les chimistes raisonnent en général sur des différences d'énergie et non sur des énergies absolues : des phénomènes de compensation d'erreurs peuvent (et c'est fréquemment le cas) avoir lieu.

de gaz rares qu'une interprétation trop simplifiée des diagrammes d'OM semble exclure (certains ouvrages déclarant même de manière lapidaire : « ces molécules n'existent pas »).⁵

En chimie quantique, l'inclusion de la corrélation électronique peut de fait être abordée par deux approches différentes, mais non exclusives l'une de l'autre :⁶ 1/ les approches dites « post-HF » qui partent de la fonction d'onde HF (et donc des OM HF) et tentent de l'améliorer ; 2/ celles fondées sur la densité électronique qui impliquent des OM qui leur sont spécifiques et qui seront décrites dans la section suivante.

4. Les orbitales moléculaires comme moyen de représentation de la densité électronique exacte

Cette approche consiste non plus à chercher la fonction d'onde exacte, mais seulement la *densité électronique* exacte associée à cette fonction d'onde. Rappelons que, pour une fonction d'onde polyélectronique, le carré de la partie spatiale, $|\psi^e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2$, représente, dans l'interprétation de Copenhague, la densité de probabilité de trouver simultanément un électron en \vec{r}_1 , un autre en \vec{r}_2 , un troisième en \vec{r}_3 ... Cette information peut être condensée en définissant la densité électronique par intégration de cette probabilité sur tous les électrons sauf un (peu importe lequel puisque les électrons sont indiscernables) :

$$\rho(\vec{r}_1) = N \int |\psi^e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \mathbf{s}_1, \dots, \mathbf{s}_N)|^2 d^3r_2 \dots d^3r_N d\mathbf{s}_1 \dots d\mathbf{s}_N \quad (14)$$

Pour en extraire la substance physique, considérons un volume infinitésimal $dV(\vec{R})$ centré autour d'un point \vec{R} de l'espace. L'équation 14 permet d'exprimer le nombre (infinitésimal) moyen d'électrons, $dN(\vec{R})$, dans ce volume :

$$dN(\vec{R}) = \rho(\vec{R}) dV(\vec{R}) \quad (15)$$

La densité électronique quantifie donc le nombre d'électrons par unité de volume. C'est une grandeur physique mesurable (au contraire de la fonction d'onde, objet mathématique abstrait) par diffraction des rayons X, vivant dans l'espace \mathbb{R}^3 , et ce quel que soit le nombre d'électrons du système. L'équation 14 (opération de condensation) pourrait laisser supposer que ρ contient

⁵ De même pour Be_2 qui a été détecté sous forme vapeur et dont l'énergie de dissociation est de 10 kJ mol^{-1} [13]. Dans ce cas ou, encore plus, dans celui des dimères de gaz rares, la stabilité des molécules formées est très faible ($0,09 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour He_2). On peut donc affirmer : « le modèle des OM ne rend pas compte de la stabilité de cette molécule » ou, à la limite, « la très faible stabilité de cette molécule est cohérente avec le modèle des OM », mais en aucun cas la conclusion fautive mentionnée dans le texte.

⁶ Il est en effet possible de les coupler dans des schémas « hybrides ».

moins d'informations que la fonction d'onde. Or, comme l'ont montré P. Hohenberg et W. Kohn en 1964,⁷ elle suffit à déterminer n'importe quelle grandeur physique de l'état stationnaire fondamental [14,15]. En particulier, l'énergie de l'état électronique fondamental peut être a priori déterminée *exactement* à partir de la connaissance de sa *seule* densité électronique (en termes mathématiques, elle est une *fonctionnelle* de la densité – tout comme elle est aussi une fonctionnelle de la fonction d'onde), mais l'expression correspondante n'est malheureusement pas connue sous forme *analytique*⁸.

W. Kohn et L. Sham [17] ont alors (pour des raisons que nous ne détaillerons pas) introduit un *système fictif* d'électrons *sans* interactions mutuelles qui possède la *même* densité électronique que le système réel. Comme rappelé en section 2, la fonction d'onde (et donc la densité électronique) d'un tel système fictif peut exactement s'exprimer à partir d'OM sous la forme de l'équation 9. Dans le cas du système à deux électrons, on peut ainsi obtenir les orbitales φ_{KS}^a et φ_{KS}^b dont les parties spatiales vérifient :

$$\underbrace{\rho(\vec{r})^{\text{fictif}}}_{\text{système d'électrons sans interactions}} = \underbrace{|\varphi_{KS}^a(\vec{r})|^2 + |\varphi_{KS}^b(\vec{r})|^2}_{\text{par construction}} = \underbrace{\rho(\vec{r})^{\text{réel}}}_{\text{système d'électrons en interaction}} \quad (16)$$

En revanche, en toute généralité, la fonction d'onde Kohn-Sham (KS) ne sera pas égale à la fonction d'onde exacte :

$$\psi_{\text{exacte}}^{\text{fictif}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, s_1, s_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varphi_{KS}^a(\vec{r}_1, s_1) \varphi_{KS}^b(\vec{r}_2, s_2) - \varphi_{KS}^a(\vec{r}_2, s_2) \varphi_{KS}^b(\vec{r}_1, s_1) \right] \neq \psi_{\text{exacte}}^{\text{el}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, s_1, s_2) \quad (17)$$

Ces OM KS sont, elles aussi, solutions d'équations aux valeurs propres *couplées* :

$$\begin{cases} \hat{F}_{KS}^{\{\rho\}} \varphi_{KS}^a(\vec{r}, \mathbf{s}) = E_a \varphi_{KS}^a(\vec{r}, \mathbf{s}) \\ \hat{F}_{KS}^{\{\rho\}} \varphi_{KS}^b(\vec{r}, \mathbf{s}) = E_b \varphi_{KS}^b(\vec{r}, \mathbf{s}) \end{cases} \quad (18)$$

Le couplage provient ici du fait que l'opérateur $\hat{F}_{KS}^{\{\rho\}}$ dépend de la densité électronique (puisque l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique). Or, celle-ci, en vertu de l'équation 16, implique toutes les orbitales occupées du système.

⁷ Fondant ainsi la *théorie de la fonctionnelle de la densité*, la DFT, qui est probablement à l'heure actuelle la méthode de chimie quantique la plus utilisée et pour laquelle W. Kohn a reçu le prix Nobel de chimie en 1998.

⁸ Contrairement à certains raccourcis présents dans la littérature, des formules exactes (notamment dues à M. Levy et E. Lieb), mais non directement opérationnelles, existent. Par exemple [16] :

$$T_{el}[\rho] + V_{ee}[\rho] = \sup_v \left(E[v] - \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d^3r \right)$$

Comme dans la section précédente, la somme des énergies orbitales ne correspond pas à l'énergie obtenue par cette méthode. L'expression exacte étant moins simple que l'équation 12, on se limitera à écrire :

$$E^d[\rho] \approx E_a + E_b \quad (19)$$

On peut dès lors se demander quelle signification physique revêtent les énergies de ces orbitales KS. L'un des principaux résultats théoriques exacts connus concerne l'énergie de l'orbitale KS la plus haute occupée (HO) qui est égale, à l'état fondamental, à l'opposé du potentiel de première ionisation (PI) verticale (c'est-à-dire sans prendre en compte la relaxation géométrique) de la molécule dans le cas où la fonctionnelle d'échange-corrélation *exacte* (c'est-à-dire, notamment, la représentation de la contribution quantique à la répulsion interélectronique sous forme de fonctionnelle de la densité électronique) est utilisée.

Il est intéressant de comparer ce résultat au « théorème de Koopmans⁹ » dans le cadre de la théorie Hartree-Fock. Dans l'hypothèse où l'on *néglige* la relaxation des énergies orbitales lors du retrait de l'électron, PI est égal à l'opposé de l'énergie de la HO HF. Cette dernière donne donc une valeur approchée du PI, ce qui est déjà appréciable, mais il est important de se rappeler qu'il s'agit d'une approximation. Plus précisément, le groupe de K. Hirao a montré [18], sur un ensemble de 113 molécules neutres, que la moyenne quadratique de l'erreur (MQE) ainsi commise est de 1,1 eV, avec une forte tendance à la surestimation. Au contraire, la HO KS doit en principe donner la valeur exacte si la fonctionnelle exacte d'échange-corrélation (non connue analytiquement) est utilisée. En pratique, on utilise une fonctionnelle approchée, si bien que l'énergie de cette OM ne fournit en général qu'une estimation peu précise, souvent sous-estimée (MQE égales à 3,1 eV et 1,4 eV [18] pour les fonctionnelles populaires que sont respectivement B3LYP et M06-2X).

En revanche, d'un point de vue théorique, l'énergie exacte de l'orbitale plus basse vacante (BV) doit être *différente* de l'opposé de l'affinité électronique verticale du système, cette différence étant liée à la discontinuité (par rapport au nombre d'électrons) du potentiel d'échange-corrélation intervenant dans l'expression de l'opérateur $\hat{F}_{KS}^{(\rho)}$ [15]. L'utilisation de cette BV KS ne pourra donc conduire qu'à des évaluations très grossières des affinités électroniques ou, pour des raisons similaires, des énergies de transition électroniques UV-visible.

Un autre point important à signaler, valable à la fois pour les OM HF et KS (décrites dans les sections 3 et 4), est que leur énergie dépend du nombre total d'électrons du système, y compris

⁹ Pour l'anecdote, il s'agit là du seul travail de chimie quantique de T. Koopmans qui obtint en 1975 le « Prix Nobel »... d'économie !

pour les orbitales les plus basses en énergie, pour la simple raison que les répulsions entre électrons sont (plus ou moins exactement) incluses. À titre d'exemple, considérons la molécule Li_2 : l'énergie de l'orbitale B3LYP la plus profonde (la σ_{1s} , OM de cœur) vaut -54,4 eV, alors qu'elle est égale à -60,7 eV pour l'ion Li_2^+ (à la géométrie de Li_2). Ce résultat naturel sur le plan physique ne doit pas être omis lors du « remplissage » d'un diagramme d'OM par des électrons.

5. Les orbitales moléculaires obtenue par post-traitement

Dans les sections 2 à 4, des OM (parfois dénommées « canoniques ») ont été introduites afin de déterminer l'énergie du système (via une fonction d'onde ou la densité électronique) de manière plus ou moins précise. Lorsqu'on s'intéresse à d'autres problématiques que l'énergie, ces OM ne sont alors plus nécessairement les plus appropriées.

À de telles fins interprétatives, il existe d'autres catégories d'OM qui sont obtenues *a posteriori*, une fois que la fonction d'onde polyélectronique du système a été obtenue (par quelque méthode que ce soit). Leur but est alors de permettre une analyse *simple* (puisque en termes de fonctions monoélectroniques) mais *rigoureuse* de la structure de la fonction d'onde (que l'on ne cherche plus à déterminer) et d'en extraire les propriétés les plus importantes.

Plus généralement, *à chaque propriété, ses propres orbitales moléculaires*. Cette section présentera une sélection restreinte (et volontairement non exhaustive) de ces OM d'analyse (dont certaines seront illustrées en section 7) qui ne cessent de susciter de nouveaux travaux de recherche [19,20]. Il n'est assurément pas possible de les introduire en premier cycle universitaire, pour des raisons de temps et de complexité relative des notions mathématiques nécessaires, mais leur connaissance est utile, principalement pour discuter des conditions d'application des OM généralement utilisées en cours. Notons donc ici que, contrairement aux sections 2 à 4, nous supposons que la fonction d'onde du système est connue.

5.1. Les orbitales (moléculaires) naturelles

Les orbitales naturelles [21] sont incontournables dans les travaux de recherche dès lors que l'on s'intéresse aux propriétés de la fonction d'onde polyélectronique. Plus précisément, elles sont issues de la matrice de densité réduite du premier ordre obtenue à partir de la fonction d'onde polyélectronique (où * désigne le nombre complexe conjugué et où l'on a omis par simplicité les variables de spin) :

$$\rho_1(\vec{r}_1, \vec{r}'_1) = N \int \psi^e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)^* \int \psi^e(\vec{r}'_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d^3r_2 \dots d^3r_N \quad (20)$$

À l'instar de la densité électronique (cf. équation 14), cette fonction à 6 variables condense les informations contenues dans la fonction d'onde polyélectronique.¹⁰ Elle détermine elle aussi toutes les propriétés du système et permet notamment de calculer simplement et immédiatement l'énergie cinétique des électrons¹¹ au contraire de la densité électronique [22]. Les orbitales naturelles (NO) $\varphi_k^{NO}(\vec{r}_1)$ en sont, par définition, les fonctions propres :

$$\square \varphi_k^{NO}(\vec{r}_1) \rho_1(\vec{r}_1, \vec{r}_1) d^3 r_1 = n_k^{NO} \varphi_k^{NO}(\vec{r}_1) \quad (21)$$

Les n_k^{NO} correspondent à l'*occupation* de ces orbitales, c'est-à-dire au nombre moyen (non nécessairement entier) d'électrons qui les peuplent. On peut montrer que le principe d'exclusion de Pauli impose (dans le cas d'un système à couches fermées) $0 \leq n_k^{NO} \leq 2$ (et bien entendu

$\square_{k=0}^{+\infty} n_k^{NO} = N$). Contrairement au remplissage « habituel » où des orbitales complètement vacantes

succèdent à des orbitales totalement occupées, l'occupation des orbitales naturelles n'est jamais nulle et décroît lentement (typiquement en $1/k^4$ [23]) lorsque la *corrélacion* électronique (introduite dans la section 3) est prise en compte. Une de leurs propriétés fondamentales est que la densité électronique, élément « diagonal » de ρ_1 (c'est-à-dire avec les deux variables vectorielles égales), s'exprime par :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_1(\vec{r}; \vec{r}) = \square_{j=0}^{+\infty} n_j^{NO} |\varphi_j^{NO}(\vec{r})|^2 \quad (22)$$

Cependant, contrairement aux orbitales HF et KS (ces dernières permettant également en principe de reconstituer la densité électronique exacte par une somme cette fois-ci *finie*), elles « représenteront » une part de la vraie *fonction d'onde* du système (alors que les OM KS sont liées au système fictif). Elles permettent de conserver une approche OM rigoureuse tout en tenant compte de la *corrélacion* électronique. Malheureusement, ces occupations non entières et leur formalisme mathématique plus complexe rendent leur utilisation délicate en premier cycle universitaire.

5.2. Orbitales moléculaires localisées

¹⁰ Elle ne doit pas être confondue avec la « fonction de paire », qui est aussi une fonction à 6 variables, donnant la probabilité de trouver un électron en un point \vec{r}_1 et un second en \vec{r}_2 , égale à

$$\square \psi^d(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)^* \square \psi^d(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) d^3 r_3 \dots d^3 r_N$$

¹¹ La relation correspondante est : $T_e = -\frac{1}{2} \int_{\mathcal{R}^3} \nabla_{\vec{r}}^2 \rho_1(\vec{r}; \vec{r}) \Big|_{\vec{r}=\vec{r}} d^3 r$

Il est fondamental de noter que les OM canoniques définies dans les sections 2 à 4 ou les orbitales naturelles (section 5.1) peuvent contribuer de manière non négligeable à plusieurs liaisons chimiques et de manière parfois opposée (caractère « antiliant » en certaines régions de l'espace, « liant » en d'autres¹²) : elles ne permettent donc pas une analyse directe et simple de celles-ci. Il est donc appréciable de pouvoir « localiser » ces orbitales [25], c'est-à-dire de les transformer de façon à ce qu'elles ne prennent des valeurs importantes que dans une zone restreinte de l'espace (par exemple entre deux noyaux donnés si l'on veut décrire la liaison entre cette paire d'atomes). À cette fin, on peut utiliser le fait que tout déterminant de Slater (et donc la densité électronique associée) formé par des OM est invariant lorsque ces orbitales sont « tournées » (on parle mathématiquement de transformation *unitaire*). Reprenons le système à deux électrons et considérons la rotation suivante :

$$\begin{cases} \tilde{\varphi}^a(\vec{r}_1, \mathfrak{s}_1) = \cos\theta \varphi^a(\vec{r}_1, \mathfrak{s}_1) - \sin\theta \varphi^b(\vec{r}_1, \mathfrak{s}_1) \\ \tilde{\varphi}^b(\vec{r}_2, \mathfrak{s}_2) = \sin\theta \varphi^a(\vec{r}_2, \mathfrak{s}_2) + \cos\theta \varphi^b(\vec{r}_2, \mathfrak{s}_2) \end{cases} \quad (23)$$

On peut alors montrer que pour toute valeur de θ :

$$\forall \vec{r}_1, \vec{r}_2 \quad \tilde{\varphi}^a(\vec{r}_1, \mathfrak{s}_1) \tilde{\varphi}^b(\vec{r}_2, \mathfrak{s}_2) - \tilde{\varphi}^a(\vec{r}_2, \mathfrak{s}_2) \tilde{\varphi}^b(\vec{r}_1, \mathfrak{s}_1) = \varphi^a(\vec{r}_1, \mathfrak{s}_1) \varphi^b(\vec{r}_2, \mathfrak{s}_2) - \varphi^a(\vec{r}_2, \mathfrak{s}_2) \varphi^b(\vec{r}_1, \mathfrak{s}_1) \quad (24)$$

La « taille » (c'est-à-dire l'extension spatiale) d'une orbitale quelconque φ peut être mesurée par la grandeur quadratique suivante :

$$\lambda(\varphi) = \langle \varphi | \hat{r}^2 | \varphi \rangle - \left\| \langle \varphi | \hat{r} | \varphi \rangle \right\|^2 \quad (25)$$

La procédure de localisation dite de Foster-Boys (qui porte le nom de Wannier pour les systèmes périodiques) consiste à trouver l'angle de rotation θ qui minimise l'extension spatiale globale $\lambda(\tilde{\varphi}^a) + \lambda(\tilde{\varphi}^b)$. Ce schéma de localisation, s'il est courant, n'est pas le seul : d'autres « métriques » ont été proposées (Edmiston-Ruedenberg, Pipek-Mezey...) [25]. Il n'existe donc pas une seule définition d'orbitales localisées, mais plusieurs, dont chacune a ses raisons d'être.

5.3. Orbitales naturelles de transition

Dans la plupart des cursus d'enseignement supérieur, les processus photochimiques sont introduits dès le premier semestre universitaire (et dorénavant dès le lycée) au travers des transitions électroniques dans les atomes hydrogénoïdes. Dans les cas moléculaires, ils sont principalement décrits en inspectant les « promotions » d'électrons initialement dans des

¹² L'étude de la réponse des énergies orbitales à des compressions géométriques a été récemment proposée [24] pour analyser proprement ces caractères. Notons que l'énergie des orbitales intervient aussi dans un théorème important de la DFT KS, appelé théorème de Janak, que nous ne discuterons cependant pas ici.

orbitales occupées vers des orbitales vacantes.¹³ En chimie quantique, il existe en réalité plusieurs méthodes pour construire les densités électroniques ou les fonctions d'onde de ces états excités [26], par exemple à partir des OM KS (dans le cadre de l'extension de la DFT aux états excités, dénommée « Time-Dependent DFT » (TDDFT)) ou à partir des OM HF (méthodes dites « post-HF »).

Par exemple, l'approche CIS (« configuration interaction singles »), appartenant à cette dernière catégorie, consiste à exprimer les fonctions d'onde des états excités sous la forme de combinaisons linéaires des déterminants obtenus en remplaçant une OM HF occupée par une OM HF vacante. Un état excité est alors décrit par une combinaison de ces différentes substitutions, la transition électronique correspondante peut ainsi faire intervenir un nombre important d'OM, rendant l'interprétation délicate. Est-il possible toutefois d'obtenir une vision plus compacte de façon à ce que la transition étudiée puisse être décrite qualitativement par un nombre restreint d'OM ? Une réponse possible consiste à considérer la densité de transition :

$$T(\vec{r}_1) = N \int \psi_0^e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)^* \int \psi_{excité}^e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d^3r_2 \dots d^3r_N \quad (26)$$

Remarquons la forte similarité de cette relation avec les équations 14 et 20 : il s'agit à nouveau d'une condensation des informations pertinentes par intégration sur des variables spatiales sélectionnées. Cette fonction a une représentation matricielle si on la « projette » sur les orbitales moléculaires servant à la description de l'état excité considéré, chaque élément s'écrivant alors :

$$T_{ia} = \int \varphi_i^*(\vec{r}) T(\vec{r}) \varphi_a(\vec{r}) d^3r \quad (27)$$

La matrice de transition rectangulaire est de taille $N_{orbitales\ occupées} \times N_{orbitales\ vacantes}$. Il est possible de la décomposer en « valeurs singulières »,¹⁴ engendrant ainsi deux matrices de rotation. Leur application aux OM initiales (selon exactement le même principe que celui exposé dans la section 5.2 et incarné par l'équation 23) occupées et vacantes génère de nouvelles OM appelées « orbitales naturelles de transition » (NTO) [27] qui permettent, comme souhaité, une description plus compacte des transitions électroniques.

5.4. Les orbitales de Dyson

¹³ Ces orbitales sont aussi parfois qualifiées de « virtuelles », notamment en DFT, puisque la théorie de Kohn-Sham ne fournit pas d'interprétation physique à ces orbitales non-occupées. Bien que ces subtilités lexicales ne soient pas sans intérêt, nous utiliserons indifféremment ces différentes épithètes.

¹⁴ Il ne s'agit pas de valeurs propres car la matrice n'est pas carrée (la décomposition mathématique est donc un peu plus complexe qu'une diagonalisation habituelle).

Nous nous intéressons maintenant aux processus d'ajout et de retrait d'électrons. La résolution de nombreux exercices de premier cycle utilise l'argument que l'électron supplémentaire est ajouté à l'orbitale la plus basse vacante tandis que le premier électron enlevé le sera sur la plus haute occupée. Comme discuté dans la section 4, cette approche donne des résultats convenables mais d'autant moins bons que la corrélation électronique est importante. On peut alors se demander quelle serait la « meilleure » orbitale pour décrire ainsi de tels processus d'ionisation ou d'attachement électronique, même en présence d'une forte corrélation électronique. Une telle question se révèle en particulier de grande importance dans l'interprétation des expériences de spectroscopie de photoémission, et la réponse est connue [28] : les orbitales « optimales » (en termes de recouvrement) sont celles de Dyson définies par :

$$\begin{aligned} D^-(\vec{r}) &= K^- \int \psi^{el,N-1}(\vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)^* \int \psi^{el,N}(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d^3r_2 \dots d^3r_N \\ D^+(\vec{r}) &= K^+ \int \psi^{el,N}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)^* \int \psi^{el,N+1}(\vec{r}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d^3r_1 \dots d^3r_N \end{aligned} \quad (28)$$

où $\psi^{el,p}$ désigne la fonction d'onde électronique de l'état fondamental pour p électrons et K^\pm sont des facteurs de normalisation. Une fois de plus, elles résultent d'une condensation de l'information par intégrations multiples sur un nombre choisi d'électrons et sont solutions d'équations aux valeurs propres couplées :

$$\begin{aligned} \hat{F}_{Dyson}^{(D^+, D^-)} D^+(\vec{r}) &= E^+ D^+(\vec{r}) \\ \hat{F}_{Dyson}^{(D^+, D^-)} D^-(\vec{r}) &= E^- D^-(\vec{r}) \end{aligned} \quad (29)$$

où E^- and E^+ sont respectivement égales à l'opposé du potentiel d'ionisation et de l'affinité électronique de la molécule considérée. Ajoutons qu'elles s'inscrivent dans le cadre d'un formalisme plus général, celui de l'utilisation des fonctions de Green en chimie théorique.

Malheureusement, bien que physiquement pertinentes, le calcul de ces orbitales n'est que rarement implémenté dans les programmes usuels de chimie quantique, mais il était important, de notre point de vue, de mentionner leur existence. En effet, ces OM permettent de répondre rigoureusement à une question traitée souvent trop rapidement dans les programmes du premier cycle universitaire et de classes préparatoires.

6. Comment obtenir ces orbitales en pratique ?

6.1. Utilisation de fonctions de base

Comme illustré précédemment, ces différentes OM sont généralement solutions d'équations aux « fonctions propres » :

$$\hat{A}\varphi(\vec{r}) = \mathbf{c}_\varphi \varphi(\vec{r}) \quad (30)$$

où \hat{A} est un opérateur *monoélectronique* (et ne peut donc jamais être identifié au hamiltonien du système qui est polyélectronique) et dépend généralement de toutes les orbitales du système (menant à un système d'équations *couplées* dont il n'existe en général pas de résolution analytique envisageable).

S'il est possible de la résoudre numériquement par des méthodes d'intégration multi-grilles [29], la technique la plus employée demeure néanmoins celle du développement sur des *fonctions de base*. Dans cette *méthode de résolution*, les OM sont exprimées sous la forme d'une combinaison linéaire, c'est-à-dire d'une somme pondérée de fonctions *fixées*, les poids restant à déterminer :

$$\varphi(\vec{r}) = \sum_m \mathbf{a}_m \phi_m(\vec{r}) \quad (31)$$

Au lieu de rechercher directement la fonction, on recherchera donc les coefficients \mathbf{a}_m . Il est alors possible de mettre l'équation 30 sous forme matricielle et de bénéficier des puissantes techniques numériques d'algèbre linéaire, qui se prêtent de plus très bien à l'optimisation informatique. Pour être exact, un développement du type équation 31 nécessite en général un nombre infini de termes et un choix judicieux des fonctions ϕ_m (« base de Hilbert »). En pratique, cette somme est bien évidemment tronquée.

La méthode dite de « combinaison linéaire des orbitales atomiques » (CLOA, LCAO en anglais) est un cas particulier, où les $\phi_m(\vec{r})$ sont choisies comme étant des orbitales atomiques¹⁵ en nombre restreint (et souvent insuffisant pour être quantitatif). La CLOA n'est en fait qu'une méthode très *approchée* de résolution de l'équation 30 et ne constitue donc pas une théorie en soi (en d'autres termes, il faut distinguer le concept d'orbitale moléculaire et la méthode CLOA). Elle n'est d'ailleurs plus utilisée en tant que telle d'un point de vue numérique.

6.2. Implémentations actuelles

Les implémentations modernes introduisent principalement, en tant que $\phi_m(\vec{r})$, des fonctions gaussiennes ou des ondes planes dont les propriétés rendent les calculs réalisables et précis pour des molécules à plusieurs centaines (voire milliers) d'atomes.

Plus spécifiquement, les ondes planes, utilisées abondamment pour les systèmes périodiques (et qui bénéficient de l'efficacité considérable de l'artillerie des transformées de Fourier), sont des

¹⁵ Notons que pour tout atome non hydrogénoïde, il n'existe pas une unique définition des orbitales atomiques, mais plusieurs familles (HF, KS, naturelles...) en raison de la nature polyélectronique du système.

fonctions délocalisées dans tout l'espace qui ne peuvent être « rattachées » à aucun atome particulier.

Au contraire, on peut choisir des gaussiennes (en pratique « inspirées » des orbitales atomiques) G_m centrées sur chaque noyau k en \vec{R}_k (on parle alors de bases localisées) :

$$\varphi(\vec{r}) = \sum_k \sum_m a_{m,k} G_{m,k}(\vec{r} - \vec{R}_k) \quad (32)$$

Le grand avantage des gaussiennes est pratique, et non théorique¹⁶ : elles mènent à des intégrales facilement évaluables. La densité électronique peut alors être représentée par une matrice dont chaque bloc regroupe les contributions des gaussiennes centrées sur un atome k donné. Le traitement de ces blocs selon les méthodes décrites dans la section 5 donne naissance à l'analyse NBO (« natural bonding orbitals ») qui est probablement l'une des méthodes d'analyse des liaisons chimiques les plus couramment utilisées. Son formalisme étant assez complexe, nous nous contenterons de renvoyer le lecteur aux articles de revue sur le sujet [30,31] : l'analyse NBO permet de décrire (et de quantifier) aussi bien les liaisons covalentes que non-covalentes, partagées ou datives, en termes d'interactions orbitales dès lors qu'un développement en base localisée est donné.

Les équations 30-32 sont donc en pratique essentielles pour obtenir les divers types d'OM. L'existence de cette méthode générale de calcul numérique offre de plus un cadre général permettant une comparaison explicite de leurs caractéristiques.

6.3. Limitations intrinsèques

Il est important de signaler que toutes les énergies électroniques discutées dans les sections précédentes correspondent à des énergies à 0 K.¹⁷ Elles ne sont donc pas directement reliées aux grandeurs thermodynamiques (par exemple l'enthalpie libre de réaction) qui pilotent l'évolution du système. Or, il n'est pas rare que la sélectivité (c'est-à-dire l'obtention d'un produit P1 plutôt que P2) soit gouvernée par les facteurs entropiques plutôt que par les facteurs purement électroniques. Dans de tels cas, les OM, quelle que soit la définition utilisée (et comme toute méthode ne faisant pas intervenir explicitement la température), se révéleront insuffisantes pour expliquer les résultats expérimentaux : un traitement quantitatif fondé sur les outils de la physique statistique sera alors inévitable.

¹⁶ Parmi leurs défauts sur le plan théorique, les gaussiennes ne permettent pas de reproduire correctement la densité électronique aux noyaux (les points de rebroussement ne sont pas reproduits) et très loin des noyaux (la décroissance de la fonction d'onde en fonction de la distance est trop rapide par rapport à la décroissance exponentielle attendue).

¹⁷ En toute rigueur, il faudrait leur ajouter les énergies de point zéro d'origine vibrationnelle (qui proviennent du fait que l'énergie d'un oscillateur quantique est toujours strictement positive).

7. Comparaison de ces différentes orbitales moléculaires

7.1. Orbitales des sections 2 à 4 (orbitales non post-traitement)

D'un point de vue qualitatif, ces différentes définitions (sections 2 à 4) respectent en général les symétries moléculaires,¹⁸ si bien que les OM obtenues ont souvent des formes similaires, quel que soit leur mode d'obtention. Plus précisément, R. Stowasser et R. Hoffmann [32] ont comparé, pour un ensemble de petites molécules organiques et inorganiques, les OM obtenues par les méthodes de type Hückel étendu (section 2), Hartree-Fock (section 3) et Kohn-Sham (section 4), et ont conclu qu'il n'y avait pas d'importantes différences qualitatives.

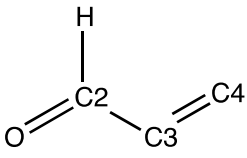
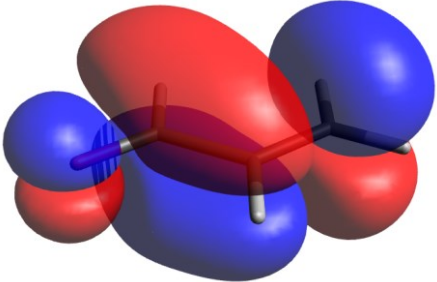
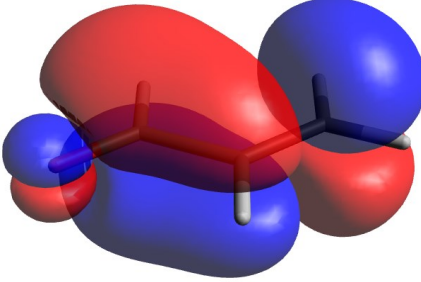
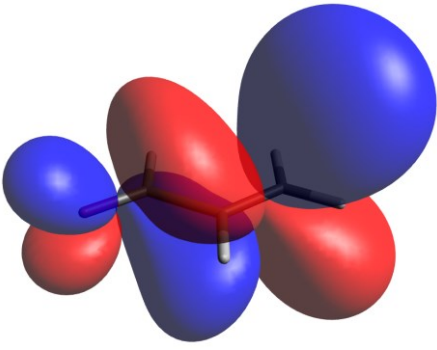
Cependant, l'ordre énergétique des orbitales peut fortement dépendre de leur définition. Un exemple est la molécule de diazote. Lors de l'étude des diagrammes orbitaux des molécules diatomiques de la deuxième période, il est souvent fait remarquer aux étudiants l'inversion entre les orbitales dégénérées $\{1\pi_{u,x}, 1\pi_{u,y}\}$ et l'orbitale $3\sigma_g$ (cette dernière étant plus haute en énergie que les $1\pi_u$ dans N_2 et plus basse dans O_2). Dans le cas de N_2 , cet ordre est correctement reproduit lorsque l'on utilise, par exemple, les OM KS, l'énergie de la $3\sigma_g$ étant égale à -11,9 eV alors que celle des $1\pi_u$ est de -12,9 eV. En revanche, l'ordre est inversée pour les OM HF puisque $E(1\pi_u) = -17,0$ eV et $E(3\sigma_g) = -17,3$ eV.

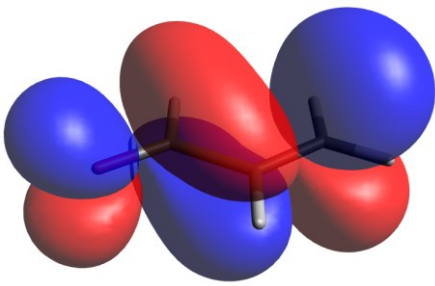
La nature de la HO (ou dans d'autres cas de la BV) peut donc différer, ce qui n'est pas sans conséquence lorsque l'on adopte l'approximation des orbitales frontalières pour étudier la réactivité (pour une discussion plus détaillée de cette théorie, ses avantages et ses inconvénients pédagogiques, nous nous permettons de renvoyer à notre article récent sur le sujet [33]).

Cela est illustré par l'exemple de la molécule d'acroléine qui présente deux sites électrophiles principaux : les carbones C2 (lié à l'oxygène) et C4 (terminal). Les orbitales frontalières correspondantes ont été calculées par la méthode de Hückel (section 2), par deux méthodes semi-empiriques courantes (AM1, utilisée dans l'application Orbimol [34], et PM6) et la méthode Hartree-Fock (section 3, dont AM1 et PM6 sont dérivées) et par une méthode fondée sur la DFT (B3LYP, section 4). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

¹⁸ D'un point de vue mathématique, c'est le cas lorsque l'opérateur \hat{A} commute avec les opérateurs de symétrie.

Tableau 1. Comparaison des orbitales frontalières de l'acroléine et des sites électrophiles 2 et 4 selon différentes méthodes d'obtention des OM.

			
Méthode	Nature de la HO	BV	$\frac{a^{BV}(C4)^2}{a^{BV}(C2)^2}$
Hückel	Symétrie π	$0,43 p_O - 0,58 p_{C2} - 0,23 p_{C3} + 0,66 p_{C4}$	1,30
AM1	Symétrie σ		1,37
PM6	Symétrie σ		1,17
Hartree-Fock	Symétrie π		2,80

DFT (B3LYP)	Symétrie σ		1,34
-------------	-------------------	--	------

Le premier résultat est satisfaisant d'un point de vue qualitatif : l'allure générale de la BV (a priori impliquée dans l'électrophilie de la molécule) est similaire quelle que soit la méthode, ce qui montre qu'une méthode simple comme celle de Hückel (qui présente l'avantage pédagogique de pouvoir être menée analytiquement de bout en bout) n'est pas intrinsèquement inférieure, en tant que première approche, à d'autres plus évoluées qui requièrent l'utilisation d'outils informatiques. De plus, la dernière colonne du tableau montre que, dans tous les cas, la BV est davantage développée sur l'atome C4. Toutefois, les valeurs varient du simple au double : toute approche de la réactivité ne pourra être que qualitative.

L'observation de la HO (deuxième colonne) confirme la nécessité de précautions supplémentaires dans l'interprétation des OM en termes de réactivité : comme discuté précédemment dans le cas de N₂, l'ordre énergétique dépend de la méthode utilisée. Notons néanmoins que lorsque l'on s'intéresse au couple HO/HO-1, on trouve dans tous les cas (sauf bien entendu celui de la méthode de Hückel) une orbitale σ et une orbitale π , dont les écarts énergétiques sont assez faibles (moins d'1 eV dans le cas du calcul DFT).

Un autre exemple simple illustre l'importance des orbitales non-frontalières. Le couple HO/BV sera adapté à l'étude de la réactivité de la pyridine par son système π . En revanche, si l'on s'intéresse à la nucléophilie liée à la paire libre de l'azote, il faudra analyser la HO-1 HF ou KS. De manière plus générale, il apparaît parfois nécessaire, pour décrire la réactivité d'une manière satisfaisante, de considérer l'ensemble des OM occupées, soit par une analyse exhaustive¹⁹ (simple à mener dans un cas comme celui de l'acroléine), soit par l'utilisation d'outils fondés sur la densité électronique [33] qui inclut, par définition, les contributions de tous les électrons du système.

7.2. Orbitales obtenues par post-traitement

La situation est plus complexe, et plus riche, pour les orbitales obtenues par post-traitement puisqu'elles peuvent s'avérer nettement différentes les unes des autres : en effet, toutes les OM

¹⁹ La solution apparaîtra normalement rapidement : la HO-1 (ou la BV+1) sera souvent suffisante si les orbitales frontalières n'ont pas permis de trancher.

de la section 7.1 sont liées à une valeur propre ayant la dimension d'une énergie. Les OM de la section présente sont, quant à elles, associées à des valeurs propres de nature diverses (voir section 5) : on s'attend donc à des OM significativement différentes. Dans la suite, la fonction d'onde (et la densité électronique) utilisée sera celle obtenue par DFT. Nous comparons en effet ici le traitement effectué a posteriori (« orbitales d'analyse » présentées dans la section 5) et non plus la méthode de calcul utilisée pour générer la fonction d'onde. Nous considérerons deux applications principales : 1/ la détermination de la structure électronique (par exemple la description des doublets non-liants) et son application aux problèmes de réactivité ; 2/ l'étude des transitions électroniques.

7.2.1. Structures électroniques : localisation et délocalisation

Concernant le premier point, l'un des aspects régulièrement évoqués lors de l'interprétation des OM concerne la non-équivalence d'OM que l'on attribue à des doublets électroniques dit équivalents. C'est par exemple le cas de la molécule d'eau pour laquelle les deux orbitales canoniques (c'est-à-dire celles obtenues par la résolution des équations 18 de Kohn-Sham) non liantes n'ont pas l'allure attendue en regardant le schéma de Lewis de la molécule (Figure 1).

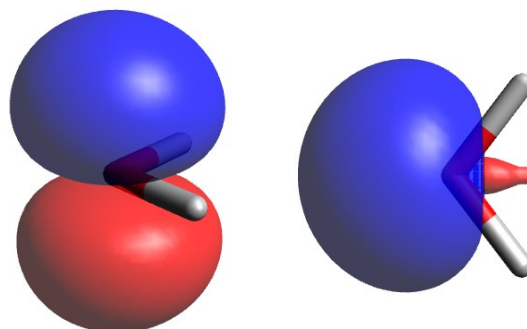


Figure 1. Orbitales moléculaires KS canoniques occupées non-liantes pour la molécule d'eau.

Lorsque l'on effectue une localisation de Foster-Boys selon le principe présenté en 5.2 afin de minimiser l'extension spatiale des orbitales, on obtient deux nouvelles orbitales (Figure 2) qui représentent plus nettement les doublets non-liants.

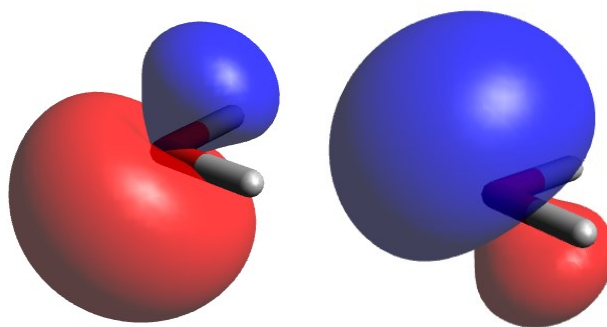


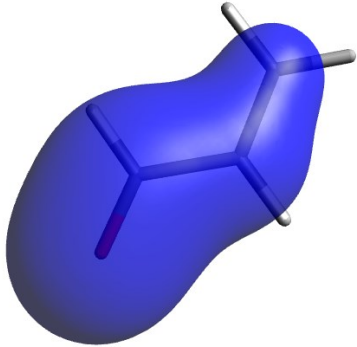
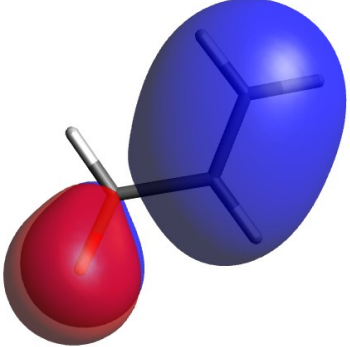
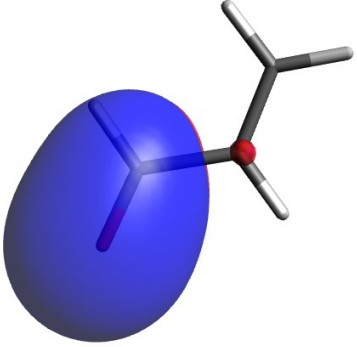
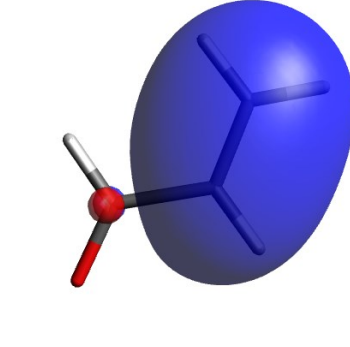
Figure 2. Orbitales moléculaires de Foster-Boys représentant les doublets non-liants de la molécule d'eau obtenues par transformation des OM KS représentées en Figure 1.

Notons qu'un résultat similaire serait obtenu si l'on s'intéressait aux deux orbitales en dessous des doublets non liants : les orbitales canoniques sont réparties sur les deux liaisons, tandis que les orbitales localisées correspondent à deux orbitales de type σ , chacune sur l'une des liaisons O—H. Cette problématique est de fait analogue à celle rencontrée lorsque l'on s'intéresse à l'équivalence entre orbitales hybrides et orbitales canoniques : le lien entre ces approches et la manière de concilier ces représentations avec les résultats expérimentaux (présence de deux signaux en spectroscopie de photoélectrons) sont détaillés dans la référence [35] (dont l'annexe 2 détaille le cas, similaire dans l'esprit, du spectre de photoélectrons du méthane qui présente également deux signaux).

Une comparaison similaire peut être menée sur un système conjugué, comme celui de l'acroléine évoqué ci-dessus. Le Tableau 2 présente les deux orbitales occupées (canoniques ou NBO (section 6.2)) de symétrie π les plus hautes en énergie. Notons qu'afin de mieux visualiser les différentes liaisons, la molécule d'acroléine est placée dans le plan de la feuille, si bien qu'il convient de compléter mentalement la représentation par l'opposé de ce qui est visible « sous » le plan de la molécule pour retrouver le caractère π de ces orbitales.

Tableau 2. Visualisation des orbitales moléculaires de symétrie π pour l'acroléine avant et après analyse NBO.

Orbitales	π 1	π 2
-----------	---------	---------

Canoniques		
NBO		

L'analyse NBO fait apparaître une orbitale localisée par liaison π à la place des deux orbitales délocalisées sur toute la molécule. Une information est donc ici perdue visuellement : la stabilisation du système π par délocalisation, mais une autre est aussi gagnée : le fait que les deux liaisons sont tout de même relativement indépendantes.

7.2.2. Transitions électroniques

Le rôle du choix des OM dans l'interprétation des résultats se retrouve dans le second thème de cette sous-section. Comme déjà signalé, les transitions électroniques sont souvent abordées sous l'aspect de la promotion d'un électron d'une orbitale occupée vers une orbitale vacante. Dès que plusieurs niveaux sont relativement proches en énergie, cette vision devient simpliste. Dans le cas du cation cuivre (II) en solution aqueuse (solvaté par 6 molécules d'eau, à distances inégales compte-tenu de l'effet Jahn-Teller), les niveaux énergétiques KS sont représentés Figure 3.

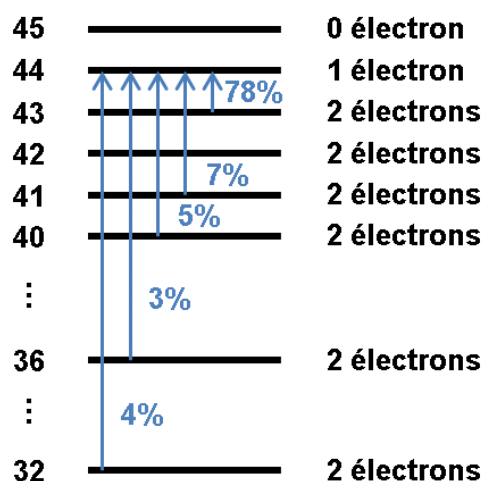


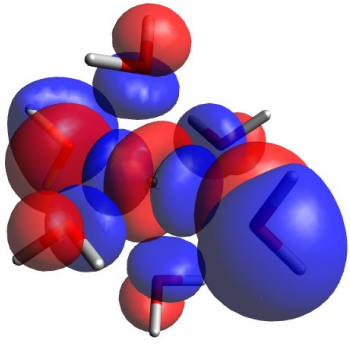
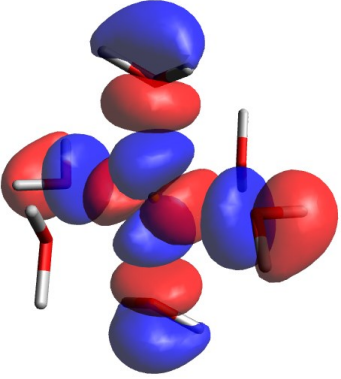
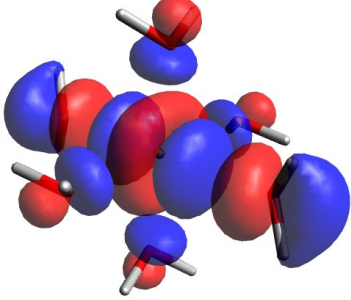
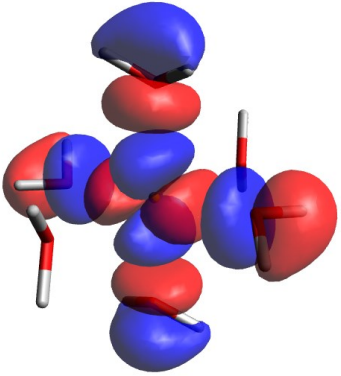
Figure 3. Représentation schématique des niveaux énergétiques des OM KS pour le cation Cu^{II} solvaté, occupation de chacune de ces OM et composition de la transition de plus basse énergie. La numérotation commence à l'orbitale la plus basse, seules les OM intervenant significativement (plus de 1%) sont représentées.

La transition de plus basse énergie comprend certes une importante composante $43 \rightarrow 44$, mais celle-ci ne rend compte que de 78% de la transition. Il faut en effet y ajouter notamment des transitions (toujours vers l'OM 44) en provenance de l'OM 41 (7%), de l'OM 40 (5%), l'OM 36 (3%) et de l'OM 32 (4%). D'autres cas, sur des systèmes un peu plus étendus, conduisent à des répartitions où aucune des composantes ne dépasse 30%, rendant ainsi l'analyse extrêmement complexe.

Au contraire, le formalisme des NTO permet de réduire le nombre de paires d'orbitales à considérer. Ainsi, dans le cas du complexe de cuivre (II) hexahydraté, la principale paire NTO (représentée dans le Tableau 3) représente plus de 99% de la transition.

Tableau 3. Orbitales moléculaires impliquées dans la transition électronique de plus basse énergie pour le complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Orbitales	OM occupée → OM vacante
-----------	-------------------------

<p>Canoniques (43 et 44) : 78% de la transition</p>		
<p>NTO : 99% de la transition</p>		

On remarque dans un premier temps, comme attendu, que l'orbitale d'arrivée est la même dans les deux cas : toutes les promotions électroniques décrites précédemment pointent vers l'OM 44 qui est donc essentiellement l'orbitale d'arrivée. En ce qui concerne celle de départ, on observe des changements notables. Les deux sont certes basées sur une orbitale de type d_z (en effet, l'OM 43 est impliquée dans plus des trois quarts de la transition), mais l'importance relative des transferts est très affectée : se fier à l'inspection de la transition 43→44 donne l'impression d'un important transfert électronique partant des ligands, tandis que l'analyse NTO montre qu'il s'agit majoritairement d'un transfert provenant du cation métallique.

Le fait d'utiliser les « bonnes » OM conduit donc ici à changer l'interprétation de la nature de la transition (dont la description peut nécessiter la prise en compte de multiples orbitales). Notons que ce genre de phénomènes, à l'instar des études de réactivité, peut également être abordé purement en termes de densités électroniques [36,37] et qu'il n'est pas exempt de certaines subtilités (par exemple, le peuplement d'une orbitale antiliante n'implique pas nécessairement la diminution de l'indice de liaison correspondant [38]).

7.3. Quelles orbitales utiliser ?

La section précédente illustre que le choix des OM doit être guidé par la nature du problème étudié. L'exploitation d'orbitales moléculaires est un outil extrêmement puissant, mais également subtil qui ne peut guère se faire de manière totalement systématique. En premier lieu, les problèmes de définition, relativement peu importants sur le plan qualitatif, ont des conséquences quantitatives souvent considérables. En second lieu, les orbitales canoniques ne constituent pas nécessairement l'outil le plus adapté pour traiter les différents problèmes chimiques, et il est préférable de faire appel à plusieurs types d'OM « complémentaires » pour décrire le plus complètement possible le phénomène chimique étudié. Le tableau ci-dessous présente quelques recommandations à ce sujet.

Tableau 4. Propriétés moléculaires et orbitales moléculaires d'analyse (présentées en section 5) conseillées.

Propriétés	Orbitales moléculaires conseillées
Localisation/délocalisation électronique	Foster-Boys, NBO
Liaison chimique	NBO
Transitions électroniques	NTO
Ionisation et attachement électronique	Dyson
Réactivité	Etude exhaustive des OM canoniques Fonctions de Fukui [33]

De manière plus générale, dans l'état actuel des connaissances, une étude précise des modèles utilisés et un contrôle précis, par exemple sous la forme d'allers-retours entre expérience et modélisation, sont indispensables pour s'assurer de la validité des résultats et éviter des erreurs d'interprétation.

8. Conclusions

Les orbitales moléculaires, par essence monoélectroniques, quelle que soit la définition utilisée, ne sont pas solutions de l'équation de Schrödinger moléculaire et, à la différence de la densité électronique, conservent un caractère physiquement abstrait, et ce malgré l'utilisation concrète qui en est régulièrement faite. Elles peuvent en effet être construites à partir d'un hamiltonien simplifié, comme intermédiaires pour construire une fonction d'onde polyélectronique approchée, comme moyens de représentation de la densité électronique (potentiellement exacte),

ou comme outils d'analyse post-calculatoire. La somme de leurs énergies ne coïncide en général pas avec l'énergie électronique totale obtenue par la méthode correspondante et, plus généralement, les énergies orbitales sont d'interprétation délicate.

De fait, chaque définition des orbitales moléculaires a son utilité propre : il convient donc d'utiliser la plus appropriée au problème chimique étudié, comme résumé ci-dessus dans le Tableau 4.

D'évidence notre exposé n'est pas exhaustif et il est certain que d'autres types d'orbitales utiles seront certainement introduits dans les années à venir. Du point de vue pédagogique, l'exploitation des orbitales moléculaires ne devrait donc pas se limiter à la visualisation d'images dont la source n'est pas indiquée, c'est-à-dire sans connaissance des théories et méthodes sous-jacentes et, surtout, de leurs limites. Ceci nécessite en conséquence des bases préalables et solides en algèbre linéaire et en analyse. Il est donc à souhaiter que l'enseignement de mathématiques (et de physique) dans les cursus de chimie puisse conserver un poids suffisant si l'on souhaite que les étudiants puissent interpréter rigoureusement les résultats numériques de chimie quantique et les utiliser pour rationaliser des problématiques de chimie expérimentale.

Remerciements

Nous remercions le Pr. Laurent Joubert (Université de Rouen) et le Dr Hakim Lakmini pour leur relecture attentive du manuscrit et leurs suggestions éclairées. Nous remercions également le Pr. Patrick Chaquin dont les remarques riches et pertinentes dans le cadre du processus de relecture ont permis à cet article d'être considérablement amélioré.

Bibliographie

- [1] Y. Jean, F. Volatron, *Les orbitales moléculaires en chimie – Introduction et applications*, McGraw-Hill, 1991.
- [2] T. A. Nguyễn, *Orbitales frontières - Manuel pratique*, Les Ulis : EDP Sciences, 2007.
- [3] P. Chaquin, *Manuel de chimie théorique - Applications à la structure et à la réactivité en chimie moléculaire*, Ellipses, 2003
- [4] P. Chaquin, F. Volatron, *Chimie organique : une approche orbitale*, De Boeck Supérieur, 2015
- [5] J. Autschbach, "Orbitals: Some Fiction and Some Facts", *Journal of Chemical Education*, vol. 89, n° 8, pp. 1032-1040, 2012.

- [6] M. Labarca, O. Lombardi, "Why orbitals do not exist?", *Foundations of Chemistry*, vol. 12, n°2, pp. 149-157, 2010.
- [7] J. F. Ogilvie, "The nature of the chemical bond—1990: There are no such things as orbitals!", *Journal of Chemical Education*, vol. 67, n° 4, pp. 280-289, 1990.
- [8] J.-L. Rivail, *Éléments de chimie quantique, à l'usage des chimistes*, Les Ulis : EDP Sciences, 1999.
- [9] G. Berthier, *Nécessaire de chimie théorique*, Ellipses, 2009.
- [10] R.P. Feynman, A.R. Hibbs, *Quantum mechanics and path integrals*, McGraw-Hill Inc. US, 1965.
- [11] I. Duck, E.C.G. Sudarshan, "Toward an understanding of the spin-statistics theorem", *American Journal of Physics*, vol. 66, n°4, pp. 284-303, 1998.
- [12] J.B. Anderson, C.A. Traynor, B.M. Boghosian, "An exact quantum Monte Carlo calculation of the helium-helium intermolecular potential", *Journal of Chemical Physics*, vol. 99, pp. 345-351, 1993.
- [13] V.E. Bondybey, *Chemical Physics Letters*, "Electronic structure and bonding of Be₂", vol. 109, n°5, pp. 436-441, 1984.
- [14] K. Burke, L.O. Wagner, "DFT in a nutshell", *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 113, n°10, pp. 96-101, 2013.
- [15] J. Toulouse, "Introduction to density functional theory", 2015, http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/toulouse/enseignement/introduction_dft.pdf (consulté en mai 2016).
- [16] E.H. Lieb, "Density functionals for coulomb systems", *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 24, pp. 243-277, 1983.
- [17] W. Sham, L.J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", *Physical Review*, vol. 140, pp. A1133-A1138, 1965.
- [18] R. Kar, J.-W. Song, K. Hirao, "Long-range corrected functionals satisfy Koopmans' theorem: Calculation of correlation and relaxation energies", *Journal of Computational Chemistry*, vol. 34, n°11, pp. 958-964, 2013.
- [19] P.M. Zimmerman, A.R. Molina, P. Smereka, "Orbitals with intermediate localization and low coupling: Spanning the gap between canonical and localized orbitals", *Journal of Chemical Physics*, vol. 143, 014106, 2015.

- [20] M. Menéndez, R.A. Boto, E. Francisco, A.M. Pendàs, “One–electron images in real space: Natural adaptive orbitals”, *Journal of Computational Chemistry*, vol. 36, n° 11, pp. 833-843, 2015.
- [21] E.R. Davidson, “Natural Orbitals”, *Advances in Quantum Chemistry*, vol. 6, pp. 235-266, 1972.
- [22] E.R. Davidson, *Reduced Density Matrices in Quantum Chemistry*, Academic Press, New York, 1976.
- [23] K.J.H. Giesbertz, R. van Leeuwen, “Natural occupation numbers: When do they vanish?”, *Journal of Chemical Physics*, vol. 139, 104109, 2013.
- [24] P.J. Robinson, A.N. Alexandrova, “Assessing the bonding properties of individual molecular orbitals”, *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 119, n° 51, pp. 12862-12867, 2015
- [25] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*. Chichester, England : John Wiley and Sons, pp. 304–308, 2007.
- [26] A. Dreuw, M. Head-Gordon, “Single-Reference ab Initio Methods for the Calculation of Excited States of Large Molecules”, *Chemical Reviews*, vol. 105, n°11, pp. 4009-4037, 2005.
- [27] R.L. Martin, “Natural transition orbitals”, *Journal of Chemical Physics*, vol. 118, n°11, pp. 4775-4777, 2003.
- [28] S. Klaiman, L.S. Cederbaum, “The best orbital and pair function for describing ionic and excited states on top of the exact ground state”, *Journal of Chemical Physics*, vol. 141, 194102, 2014.
- [29] O. Cohen, L. Kronik, A. Brandt, “Locally Refined Multigrid Solution of the All-Electron Kohn–Sham Equation”, *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 9, n°11, pp. 4744-4760, 2013
- [30] A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, “Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor Viewpoint”, *Chemical Reviews*, vol. 88, n°6, pp. 899-926, 1988.
- [31] E.D. Glendening, C.R. Landis, F. Weinhold, “Natural Bond Orbital Methods”, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, vol. 2, n°1, pp. 1-42, 2012.
- [32] R. Stowasser, R. Hoffmann, “What Do the Kohn-Sham Orbitals and Eigenvalues Mean?”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 121, n°14, pp. 3414-3420, 1999.

- [33] A. Moncomble, V. Tognetti, “Fonctions de Fukui : un outil pour l’étude de la réactivité chimique”, *Bulletin de l’Union des professeurs de physique et de chimie (BUP)*, vol. 118, pp. 239-254, 2014.
- [34] P. Chaquin, F. Fuster, ORBIMOL v. 4.0, <http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol/fr/index-fr.shtml> (consulté en mai 2016).
- [35] P.C. Hiberty, F. Volatron, “La théorie de la liaison de valence”, *Bulletin de l’Union des professeurs de physique et de chimie (BUP)*, vol. 97, pp. 7-28, 2003.
- [36] T. Le Bahers, C. Adamo, I. Ciofini, “A Qualitative Index of Spatial Extent in Charge-Transfer Excitations”, *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 7, n°8, pp. 2498-2506, 2011.
- [37] O.A. Syzgantseva, V. Tognetti, A. Boulangé, P.A. Peixoto, S. Leleu, X. Franck, L. Joubert, “Evaluating Charge Transfer in Epicocconone Analogues: Toward a Targeted Design of Fluorophores”, *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 118, n°4, pp. 757-764, 2014.
- [38] D. Ferro-Costas, E. Francisco, Á. Pendás, R.A. Mosquera, “Revisiting the carbonyl $n \rightarrow \pi^*$ electronic excitation through topological eyes: expanding, enriching and enhancing the chemical language using electron number distribution functions and domain averaged Fermi holes”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, pp. 26059-26071, 2015.