

ETUDE DES MOLECULES DIATOMIQUES

I - LA LIAISON CHIMIQUE : POSITION DU PROBLEME

le problème de la liaison chimique se pose en termes de mythe ou réalité et continue de se poser ; et nombreux sont les modèles qui essaient de la matérialiser par des représentations presque réelles. Mais pour certains auteurs une molécule est un assemblage d'atomes qui ressemble à une maison montée avec des pierres liées les unes aux autres par du ciment. Par destruction de la maison on récupère les pierres et pour la molécule on retrouve les atomes.

La problématique de la liaison chimique repose sur le fait de savoir comment ces atomes s'organisent dans l'édifice chimique et comment sont-ils liés ?

Les chimistes pour s'approcher au mieux de la réalité physique ont introduit plusieurs types de liaisons adaptées à la nature de chaque types d'atomes. Ces modèles ne s'appliquent pas à tous les cas ; par conséquent ils ne sont pas aptes à résoudre le problème dans toute sa généralité. Le problème de la formation des molécules devrait normalement recevoir une solution générale applicable à chaque cas de figure.

En réalité, de même qu'un atome est constitué par un noyau autour duquel les électrons se déplacent, la molécule est constituée par un ensemble d'atomes et autour de laquelle les électrons sont en mouvement. La molécule constitue une entité que l'on doit traiter en tant que telle.

L'équation de Schrödinger est à même de répondre à toutes ces questions et de constituer un outil permettant de traiter et répondre au problème dans toute sa globalité.

En effet cette équation contient toutes les informations nécessaires pour la description du système à étudier, sa résolution nous fournira toutes les caractéristiques structurales et énergétiques de ce système : positions des noyaux, distances interatomiques, niveaux d'énergie, énergie totale, densité électronique, etc...

Ces informations permettent de rendre compte de la nature de la liaison et de la position du doublet d'électrons dans la région internucléaire, en fonction de la nature des atomes qui interviennent dans cette liaison. Le problème de la liaison chimique ne se pose plus en tant que tel. Mais il est remplacé par le problème le plus général de la détermination des caractéristiques moléculaires (structurales et énergétiques) qui dépendent nécessairement de la nature des atomes mis en jeu.

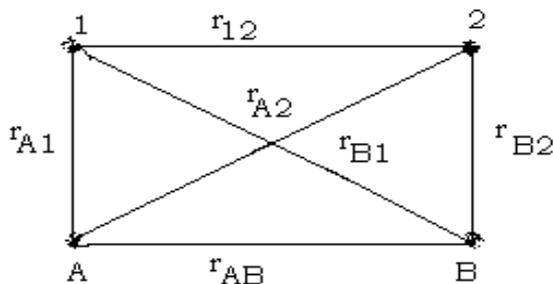
Dans ce chapitre nous allons aborder l'étude de la liaison chimique tout d'abord dans le cas le plus simple de la molécule H₂ en développant les différents modèles proposés. Le modèle retenu sera ensuite appliqué à d'autres molécules diatomiques et polyatomiques.

II- LA MOLÉCULE D'HYDROGENE H₂

On désigne par A et B les noyaux de la molécule H₂ à étudier et par 1 et 2 les deux électrons du système.

L'hamiltonien correspondant s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{T}(1) + \hat{T}(2) - \frac{e^2}{r_{A1}} - \frac{e^2}{r_{B1}} - \frac{e^2}{r_{A2}} - \frac{e^2}{r_{B2}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{AB}} \quad (1)$$



- (1) : opérateur énergie cinétique de l'électron 1
 (2) : opérateur énergie cinétique de l'électron 2

$$\hat{H} = \left[\hat{T}(1) - \frac{e^2}{r_{A1}} \right] + \left[\hat{T}(2) - \frac{e^2}{r_{B2}} \right] + \left[-\frac{e^2}{r_{A2}} - \frac{e^2}{r_{B1}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{AB}} \right]$$

L'hamiltonien apparaît comme une somme de trois composantes. Le premier terme correspond à l'électron 1 en mouvement autour du noyau A. Le second terme correspond au noyau B avec son électron et le dernier terme représente l'interaction entre les systèmes (A+1) et (B+2). C'est ce terme qui sera responsable, de la formation de la molécule ; c'est à dire la liaison chimique.

L'équation de Schrödinger à résoudre est la suivante :

$$\hat{H}\psi(1,2) = E\psi(1,2)$$

$\psi(1,2)$: est la fonction pluriélectronique qui décrit le mouvement des électrons 1 et 2 du système.

Cette équation ne peut pas être résolue de manière rigoureuse pour les raisons évoquées précédemment, on doit donc chercher des solutions approchées. Nous avons déjà vu que les deux méthodes d'approximations utilisées dans ce genre de problème sont les méthodes de perturbation et de variation. Ce sont celles-là auxquelles nous allons faire appel ici dans le cadre de ce premier exemple de description de la liaison chimique.

A) Méthode de Heitler et London

Historiquement c'est le premier exemple d'approximation utilisé dès 1927 par Heitler et London pour essayer d'interpréter la liaison chimique dans le cas de la molécule H₂.

Ces auteurs se sont basés sur un procédé perturbatif dont le modèle suppose que les deux électrons 1 et 2 initialement décrits par les orbitales 1s de chacun des deux atomes, sont supposés être indépendants l'un de l'autre. La molécule est assimilée à un assemblage de deux systèmes hydrogénoïdes dont les hamiltoniens sont :

$$\begin{aligned} \hat{h}_1 &= -\frac{\hbar^2}{8m\pi^2} \Delta_1 - \frac{e^2}{r_{A1}} \\ \hat{h}_2 &= -\frac{\hbar^2}{8m\pi^2} \Delta_2 - \frac{e^2}{r_{B2}} \end{aligned} \quad (2)$$

Au fur et à mesure qu'ils se rapprochent pour former la molécule, il y a création d'une perturbation mutuelle de l'un des systèmes par l'autre. Cette perturbation est représentée par le terme :

$$\hat{H}' = -\frac{e^2}{r_{B1}} - \frac{e^2}{r_{A2}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{AB}}$$

Ces termes correspondent à l'interaction entre chacun des noyaux avec l'électron de l'autre système et à l'interaction entre les deux électrons des deux systèmes et celle entre les deux noyaux.

En fait nous avons à faire à deux systèmes hydrogénéoïdes qui créent une perturbation mutuelle lors de leur rapprochement.

Si nous appelons $\phi_A(1)$ l'orbitale 1s décrivant l'électron 1 et localisée sur l'atome A et $\phi_B(2)$ celle décrivant l'électron 2 et portée par l'atome B. En première approximation, on construit la fonction d'onde totale comme suit :

$$\psi(1,2) = \phi_A(1)\phi_B(2) \quad (3)$$

En appliquant la méthode des perturbations au premier ordre pour résoudre l'équation de Schrödinger relative à ce système, on obtient comme énergie :

$$E = E_0 + E^1$$

avec $E_0 = 2E_H$: énergie du système non perturbé constitué par les deux hydrogènes isolés.

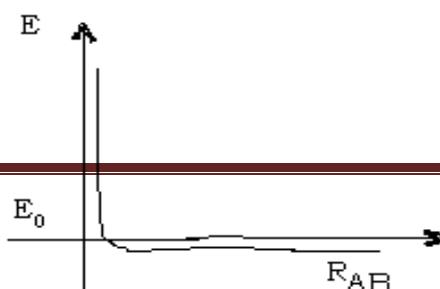
E^1 : correction au premier ordre.

Nous savons que E^1 est donné par la relation :

$$\langle \hat{H} \rangle = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle = \int_D \psi(1,2) \left| -\frac{e^2}{r_{A2}} - \frac{e^2}{r_{B1}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{AB}} \right| \psi(1,2) d\tau$$

$$\int_D \phi_A(1)\phi_B(2) \hat{H} \phi_A(1)\phi_B(2) d\tau$$

Si on effectue les calculs et on trace la courbe d'énergie en fonction de la distance r_{AB} on obtient la figure suivante :



On constate sur cette figure que le faible minimum obtenu ne permet pas d'expliquer la grande stabilité réelle de la molécule H₂.

D'où la remise en cause du modèle choisi. Ceci a conduit les auteurs à revoir le choix du modèle en tenant compte essentiellement de l'indiscernabilité des deux électrons qui n'a pas été considérée auparavant.

Compte tenu donc de cette remarque, deux fonctions sont solutions de l'équation ci-dessus :

$$\psi_1(1,2) = \varphi_A(1)\varphi_B(2)$$

et

$$\psi_2(2,1) = \varphi_A(2)\varphi_B(1) \quad (5)$$

On dit alors qu'il y a dégénérescence d'échange. La solution générale est celle qui consiste à prendre la combinaison linéaire de ces deux solutions, exprimée comme suit :

$$\psi(1,2) = C_1\psi_1(1,2) + C_2\psi_2(2,1) \quad (6)$$

ou encore :

$$\psi(1,2) = C_1\varphi_A(1)\varphi_B(2) + C_2\varphi_A(2)\varphi_B(1)$$

L'énergie totale du système est donnée par la relation, selon la méthode des variations :

$$E = \frac{\langle \psi(1,2) | \hat{H} | \psi(1,2) \rangle}{\langle \psi(1,2) | \psi(1,2) \rangle} = E_0 + E^1$$

$$= \frac{\langle C_1\varphi_A(1)\varphi_B(2) + C_2\varphi_A(2)\varphi_B(1) | \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \hat{H}' | C_1\varphi_A(1)\varphi_B(2) + C_2\varphi_A(2)\varphi_B(1) \rangle}{D}$$

$$= \frac{\langle C_1\varphi_A(1)\varphi_B(2) + C_2\varphi_A(2)\varphi_B(1) | \hat{H}' | C_1\varphi_A(1)\varphi_B(2) + C_2\varphi_A(2)\varphi_B(1) \rangle}{D}$$

avec :

$$D = \langle C_1\varphi_A(1)\varphi_B(2) + C_2\varphi_A(2)\varphi_B(1) | C_1\varphi_A(1)\varphi_B(2) + C_2\varphi_A(2)\varphi_B(1) \rangle$$

$$E = E_0 + E^1$$

avec :

$$E^1 = \frac{\langle C_1 \varphi_A(1) \varphi_B(2) + C_2 \varphi_A(2) \varphi_B(1) | \hat{H} | C_1 \varphi_A(1) \varphi_B(2) + C_2 \varphi_A(2) \varphi_B(1) \rangle}{\langle C_1 \varphi_A(1) \varphi_B(2) + C_2 \varphi_A(2) \varphi_B(1) | C_1 \varphi_A(1) \varphi_B(2) + C_2 \varphi_A(2) \varphi_B(1) \rangle}$$

En utilisant la méthode de variation qui consiste dans ce cas à dériver E^1 par rapport à C_1 et C_2 on obtient le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} C_1 (H'_{11} - E^1) + C_2 (H'_{12} - E^1 S_{12}) = 0 \\ C_1 (H'_{12} - E^1 S_{12}) + C_2 (H'_{22} - E^1) = 0 \end{cases} \quad (7)$$

avec : $H'_{11} = \langle \psi_1 | \hat{H} | \psi_1 \rangle = \langle \varphi_A(1) \varphi_B(2) | \hat{H} | \varphi_A(1) \varphi_B(2) \rangle$

$$H'_{22} = \langle \psi_2 | \hat{H} | \psi_2 \rangle = \langle \varphi_A(2) \varphi_B(1) | \hat{H} | \varphi_A(2) \varphi_B(1) \rangle$$

$$H'_{12} = \langle \psi_1 | \hat{H} | \psi_2 \rangle = \langle \varphi_A(1) \varphi_B(2) | \hat{H} | \varphi_A(2) \varphi_B(1) \rangle$$

$$S_{12} = \langle \varphi_A(1) \varphi_B(2) | \varphi_A(2) \varphi_B(1) \rangle$$

$$= \langle \varphi_A(1) | \varphi_B(1) \rangle \langle \varphi_B(2) | \varphi_A(2) \rangle = S \times S = S^2$$

S est l'intégrale de recouvrement des deux orbitales atomique φ_A et φ_B .

On note :
$$\begin{aligned} H'_{11} &= H'_{22} = J \\ H'_{12} &= H'_{21} = K \end{aligned}$$

J : est appelée intégrale de Coulomb qui tient compte pour tout le système de la localisation d'un électron sur son atome initial.

K : est appelée intégrale d'échange, elle rend compte de l'échange possible des électrons entre les deux atomes.

On peut écrire :

$$\begin{cases} C_1 (J - E^1) + C_2 (K - E^1 S^2) = 0 \\ C_1 (K - E^1 S^2) + C_2 (J - E^1) = 0 \end{cases} \quad (8)$$

Ce système homogène n'admet de solutions que si le déterminant séculaire est égal à 0, ainsi :

$$\begin{vmatrix} J - E^1 & K - E^1 S^2 \\ K - E^1 S^2 & J - E^1 \end{vmatrix} = 0$$

$$\Rightarrow (J - E^1)^2 - (K - E^1 S^2)^2 = 0$$

$$(J - E^1 + K - E^1 S^2)(J - E^1 - K + E^1 S^2) = 0$$

d'où les deux solutions :

$$E_+^1 = \frac{J+K}{1+S^2} \quad E_-^1 = \frac{J-K}{1-S^2} \quad (9)$$

E_+ et E_- sont notées ainsi parcequ'elles apportent une contribution respectivement stabilisante et déstabilisante à l'énergie du système isolé.

En remplaçant E^1 par ses valeurs dans l'équation (8) ci-dessus, on obtient pour $E_+, C_1 = C_2$ et pour $E_-, C_1 = -C_2$.

d'où les énergies et les fonctions correspondantes :

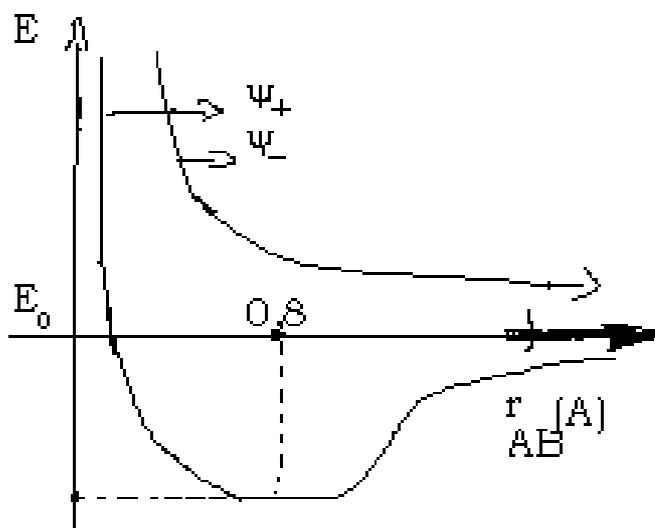
$$\begin{aligned} \psi_+ &= N[\varphi_A(1)\varphi_B(2) + \varphi_A(2)\varphi_B(1)] \rightarrow E_+ = 2E_H + \frac{J+K}{1+S^2} \\ \psi_- &= N[\varphi_A(1)\varphi_B(2) - \varphi_A(2)\varphi_B(1)] \rightarrow E_- = 2E_H + \frac{J-K}{1-S^2} \end{aligned} \quad (10)$$

$2E_H = E_0$ énergie des atomes d'hydrogène isolés.

ψ_+ : correspond à un état stable puisque elle est associée à l'énergie minimale.

ψ_- : associée à l'énergie la moins stable, correspond à l'état instable.

Ces fonctions sont représentées sur la figure ci-dessous :



Comme le montre cette figure, l'état stable ou comme il est spécifiquement appelé l'état liant correspond à un minimum d'énergie assez profond pour rendre bien compte de la grande stabilité de la molécule H_2 donc de son existence. Par

contre ψ_- ne présente pas de minimum et donc c'est un état instable ou antiliant. On dira aussi que c'est un état dissociatif.

Comme nous l'avons vu, l'énergie du système est la somme des termes E_0 , énergie des deux atomes isolés, et E_1 terme correctif au premier ordre qui dépend de la distance intranucléaire.

Pour compléter la construction de la fonction d'onde, il est nécessaire d'adjoindre à ψ_+ et ψ_- les fonctions de spin.

Nous savons que dans ce cas :

$$\psi(X, Y, Z, S) = \Phi(X, Y, Z) f(s)$$

Pour cela on doit multiplier les fonctions ψ_+ et ψ_- par une fonction de spin adéquate de manière à ce que le produit des fonctions d'espace et de spin soit antisymétrisé par rapport à l'échange de deux électrons.

D'après les expressions (10), ψ_+ est symétrique, il faut donc lui associer une fonction de spin antisymétrique ce qui donne :

$$\psi'_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+s^2)}} \left[\varphi_A(1)\varphi_B(2) + \varphi_A(2)\varphi_B(1) \right] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

Les deux électrons de la molécule ont leurs spins antiparallèles, donc son état fondamental est **un état singulet**.

La fonction d'espace ψ_- est antisymétrique on doit lui associer une ou des fonctions de spin symétriques, ce qui donne :

$$\psi'_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-s^2)}} \left[\varphi_A(1)\varphi_B(2) - \varphi_A(2)\varphi_B(1) \right] \left\{ \begin{array}{l} \alpha(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \end{array} \right.$$

L'hamiltonien tel qu'il est exprimé, n'agit pas sur la partie spin de la fonction d'onde, l'énergie de ces trois fonctions est la même, c'est donc **un état triplet**.

L'analyse de ces résultats indique que la méthode de Heitler et London rend bien compte de l'existence de la molécule H_2 .

Cependant ce calcul conduit à des résultats très approximatifs car il est basé sur des hypothèses simplifiées notamment en ce qui concerne la construction de la fonction d'onde. La distance d'équilibre r_{AB} déterminée est de 0,8 Å alors que expérimentalement elle est de 0,74 Å, ce qui correspond à une erreur relative de 8%.

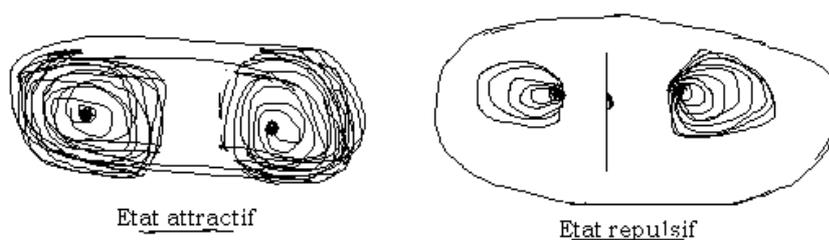
De même l'énergie calculée à cette distance est de -72 kcal/mol, alors que la valeur expérimentale est de -108,65 kcal/mol, ce qui représente une différence de -36,65 kcal/mol ou une erreur de 33% entre la théorie et l'expérience.

D'autres propositions ont été essayées pour améliorer la qualité de la fonction d'onde de Heitler et London. Elles ont pour objectif d'obtenir une meilleure énergie du système, donc une meilleure représentation du système (voir remarque ci-dessous).

Densité de charge :

Nous représentons dans la figure ci-dessous les lignes d'isodensité autour des deux noyaux de la molécule dans les états liant et antiliant.

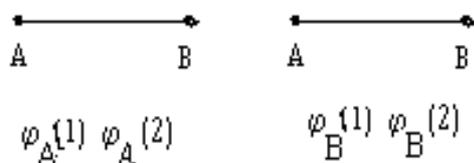
Elles correspondent à $|\psi_+|^2$ et $|\psi_-|^2$.



L'analyse de ces schémas indique que dans l'état attractif on note une augmentation de la charge électronique le long de l'axe H-H. La liaison covalente correspond donc à cet accroissement de la densité de charge dans la zone internucléaire. On note également une délocalisation de la paire d'électrons sur les deux atomes. Dans l'état répulsif la densité de charge est faible, voire nulle, dans la zone entre les deux noyaux.

Remarque :

L'amélioration de la fonction d'onde consiste à introduire dans l'expression de ψ_+ les autres formes non prises en considération en l'occurrence les formes ioniques



Ce qui conduit à une nouvelle formulation de la fonction d'espace comme suit :

$$\begin{aligned}\psi_+ &= \varphi_A(1)\varphi_B(2) + \varphi_A(2)\varphi_B(1) + \lambda[\varphi_A(1)\varphi_A(2) + \varphi_B(1)\varphi_B(2)] \\ &= \psi_{\text{coval}} + \psi_{\text{ion}}\end{aligned}$$

λ est un paramètre d'ionicité ajustable, pour H_2 , $\lambda = 0,17$.

Pour la molécule H_2 , la théorie de Heitler et London permet, grâce à ces affinements successifs qui lui sont apportés, de mieux décrire les caractéristiques de la molécule à savoir énergie et longueur de la liaison.

Mais la procédure est plus complexe à mettre en œuvre lorsqu'on aura à faire à des systèmes avec des atomes lourds.

Quoiqu'il en soit, la méthode a un grand mérite de fournir une première description de la liaison chimique et d'expliquer l'existence des molécules telle que H_2 .

B) - Méthode des Orbitales Moléculaires (LCAO)

Dans cette méthode la démarche est inverse par rapport à celle adoptée par Heitler et London.

En effet, on raisonne maintenant sur la molécule toute formée, au lieu de partir des atomes isolés comme c'était le cas auparavant. On essaye de décrire le mouvement des électrons autour du squelette moléculaire par le biais d'une fonction d'onde moléculaire. Chacun des deux électrons de ce système n'appartient plus à son atome d'origine, mais plutôt à l'ensemble de la molécule. Le nuage électronique

formé par l'ensemble des électrons provenant des atomes constituant la molécule, gravite autour de celle-ci.

Les orbitales moléculaires, proposées pour décrire le mouvement de ces électrons, vont donc couvrir tout l'espace entre les atomes, et ceci grâce aux orbitales atomiques centrées sur chaque atome. C'est pourquoi une orbitale moléculaire est exprimée sous forme d'une combinaison linéaire des orbitales atomiques de ces atomes, de manière à suivre chaque électron dans son mouvement au voisinage de chaque noyau.

Dans le cas de la molécule H_2 et pour mettre cette théorie en application on va adopter les notations suivantes :

φ_A : Orbitale atomique centrée sur l'atome A et décrivant l'électron au voisinage de celui-ci.

φ_B : Orbitale atomique centrée sur l'atome B et décrivant l'électron au voisinage de celui-ci.

La fonction d'onde moléculaire s'écrit alors :

$$\phi = a\varphi_A + b\varphi_B \quad (1)$$

Cette fonction peut décrire chacun des deux électrons du système, on note donc :

$$\phi(i) = a\varphi_A(i) + b\varphi_B(i)$$

Cette écriture semble indiquer que l'électron i est à la fois porté par les deux atomes A et B ce qui paraît paradoxal. Or les coefficients a et b sont introduits pour faire valoir le poids de chaque contribution atomique en fonction de la position de l'électron. C'est le choix de ces coefficients dont dépend le poids de chaque OA dans l'orbitale moléculaire (OM). Le problème qui se pose alors est le suivant : étant donné une base d'OA choisie pour un système donné, comment définir la meilleure combinaison linéaire qui conduit à la meilleure énergie du système et à en donner une bonne description ?

La réponse est donnée par le choix de la méthode des variations qui consiste à optimiser l'énergie E par rapport à a et b .

Le théorème de variation énoncée précédemment donne

$$\frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \geq E_0 \quad (2)$$

avec \hat{H} hamiltonien total du système.

En remplaçant par son expression on a :

$$\begin{aligned} E &= \frac{\langle a\varphi_A + b\varphi_B | \hat{H} | a\varphi_A + b\varphi_B \rangle}{\langle a\varphi_A + b\varphi_B | a\varphi_A + b\varphi_B \rangle} \\ &= \frac{a^2 \langle \varphi_A | \hat{H} | \varphi_A \rangle + ab \langle \varphi_A | \hat{H} | \varphi_B \rangle + ab \langle \varphi_B | \hat{H} | \varphi_A \rangle + b^2 \langle \varphi_B | \hat{H} | \varphi_B \rangle}{a^2 \langle \varphi_A | \varphi_A \rangle + b^2 \langle \varphi_B | \varphi_B \rangle + 2ab \langle \varphi_A | \varphi_B \rangle} \\ &= \frac{a^2 H_{AA} + 2ab H_{AB} + b^2 H_{BB}}{a^2 + b^2 + 2ab S_{AB}} \end{aligned}$$

L'application du théorème de variation conduit au système d'équations suivant :

$$\begin{cases} a(H_{AA} - E) + b(H_{AB} - ES_{AB}) = 0 \\ a(H_{AB} - ES_{AB}) + b(H_{BB} - E) = 0 \end{cases} \quad (3)$$

Notons que :

$$H_{AA} = \langle \varphi_A | \hat{H} | \varphi_A \rangle = \langle \varphi_B | \hat{H} | \varphi_B \rangle = H_{BB}$$

$$S_{AB} = \langle \varphi_A | \varphi_B \rangle = S$$

$$H_{AB} = \langle \varphi_A | \hat{H} | \varphi_B \rangle = \langle \varphi_B | \hat{H} | \varphi_A \rangle = H_{AB}$$

Après résolution du système (3) on obtient les solutions suivantes :

$$E_+ = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S} \quad E_- = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S} \quad (4)$$

En remplaçant E par ces expressions on obtient pour E+, a=b et pour E-, a=-b. d'où les expressions correspondantes des OM, après normalisation :

$$\begin{aligned} \phi_+ &= \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\varphi_A + \varphi_B) \rightarrow E_+ \\ \phi_- &= \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\varphi_A - \varphi_B) \rightarrow E_- \end{aligned} \quad (5)$$

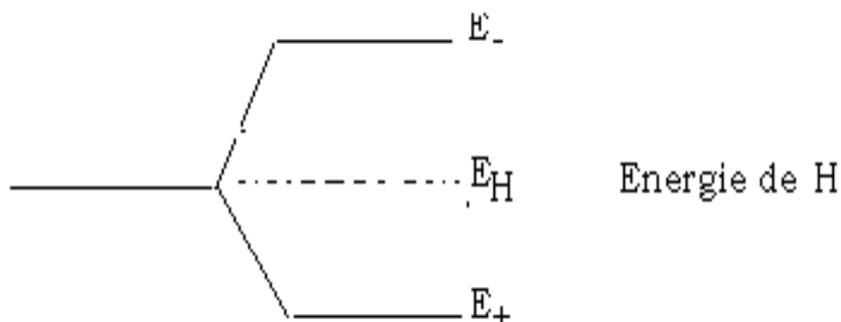
Par comparaison avec les résultats précédents :

H_{AA} : est appelé intégrale de coulomb elle correspond à l'énergie de localisation de l'électron autour du noyau A.

H_{AB} : intégrale d'échange, qui correspond à l'énergie d'échange entre les deux noyaux.

Toujours dans le cadre de la comparaison avec Heitler et London.

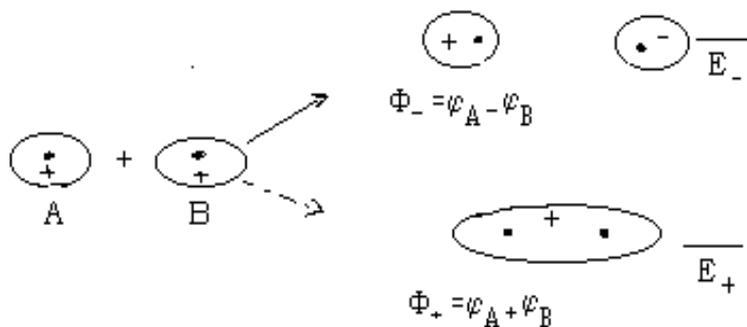
on a : $E_+ < E_H < E_-$.



Ce diagramme indique que les énergies des OM calculées par la méthode LCAO se situent l'une plus stable et l'autre moins stable par rapport au niveau de l'OA initiale de l'atome d'hydrogène.

Rappelons que dans le cas de la théorie de Heitler et London on compare les énergies calculées avec celle de tout le système, c'est à dire, les deux atomes d'hydrogène à l'état isolé.

En ce qui concerne la formation des OM on a obtenu deux combinaisons d'OA qui peuvent être représentées comme suit :



Ce schéma indique que le niveau le plus stable par rapport à l'état initial, correspond à une nette stabilisation de l'énergie des électrons du système qui favorise la formation de la molécule. C'est donc un état liant et l'orbitale moléculaire ϕ_+ est appelée OM liante. Par contre ϕ_- est appelée OM antiliante et E_- est un niveau antiliant.

Dans la théorie des orbitales moléculaires, les électrons sont décrits individuellement par ces OM, ils occupent par conséquent, l'un des niveaux du diagramme des OM calculées. Dans l'état fondamental, ces électrons se placent tous les deux dans le niveau le plus bas en s'appariant et en respectant le principe de Pauli.

La description de tous les électrons du système moléculaire se fait à l'aide d'une fonction d'onde totale qui s'exprime sous forme d'un produit des orbitales moléculaires monoélectroniques.

De cette formulation on réalise mieux la grande différence qui existe entre les deux méthodes de Heitler et London et de LCAO. En effet si la première méthode présente un esprit global de la description des deux électrons du système sous forme de combinaison linéaire de produits d'OA, la seconde méthode part d'une combinaison linéaire des OA avant d'aboutir à un produit des OM comme description globale.

Il y a là deux démarches qui semblent opposées dans leur manière d'approcher la description de la liaison chimique et qui ne conduisent pas à la même qualité des résultats.

Pour compléter la construction de la fonction d'onde totale de la molécule selon la théorie LCAO, il faut tenir compte de l'indiscernabilité entre les deux électrons et introduire la fonction de spin.

La fonction totale s'exprime sous la forme du déterminant de Slater suivant :

$$\psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_+(1)\alpha(1) & \phi_+(1)\beta(1) \\ \phi_+(2)\alpha(2) & \phi_+(2)\beta(2) \end{vmatrix} \quad (6)$$

$$\psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_+(1) \varphi_+(2) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

Les deux électrons formant la liaison H-H sont localisés sur le niveau liant, il en résulte qu'ils sont décrits par la même fonction d'espace Φ_+ . Dans l'expression de la fonction d'onde totale la partie espace est symétrique et la partie spin antisymétrique.

Si nous remplaçons Φ_+ par son expression (5) on obtient :

$$\begin{aligned} \psi(1,2) &= \frac{1}{2(S+1)} [\varphi_A(1) + \varphi_B(1)] [\varphi_A(2) + \varphi_B(2)] [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad (7) \\ &= \frac{1}{2(S+1)} [\varphi_A(1)\varphi_A(2) + \varphi_A(1)\varphi_B(2) + \varphi_B(1)\varphi_A(2) + \varphi_B(1)\varphi_B(2)] [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \end{aligned}$$

L'énergie totale du système est égale à $2E_+$ et l'état fondamental est un état singulet.

Si l'on analyse l'expression (7) on peut établir une comparaison avec celle calculée par la théorie de Heitler et London. En effet dans cette expression il y a des termes covalents tels que :

$$\varphi_A(1)\varphi_A(2) \quad \text{et} \quad \varphi_B(1)\varphi_B(2)$$

qui ne figurent pas dans la formulation de Heitler et London. On peut donc noter que la théorie LCAO remédie à cette lacune tout en exagérant un peu plus la contribution des formes ioniques compte tenu de la nature symétrique du système H_2 .

En ce qui concerne les états excités, si un des électrons est excité il ira occuper le niveau E_- , l'état qui en résulte sera décrit par :

$$\phi_+(1)\phi_-(2) \quad \text{ou} \quad \phi_+(2)\phi_-(1)$$

En prenant la combinaison linéaire de ces deux solutions dégénérées on a :

✧ *solution symétrique :*

$$\phi_+(1)\phi_-(2) + \phi_+(2)\phi_-(1)$$

A laquelle il faut associer la fonction de spin antisymétrique $\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)$.

✧ *solution antisymétrique :*

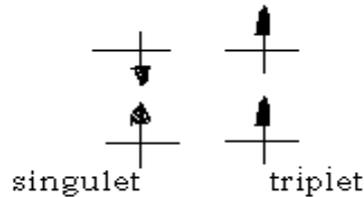
$$\phi_+(1)\phi_-(2) - \phi_+(2)\phi_-(1)$$

A laquelle on doit associer la partie spin symétrique.

$$\begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) & \dots \\ \beta(1)\beta(2) & \dots \\ \alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1) & \dots \end{cases}$$

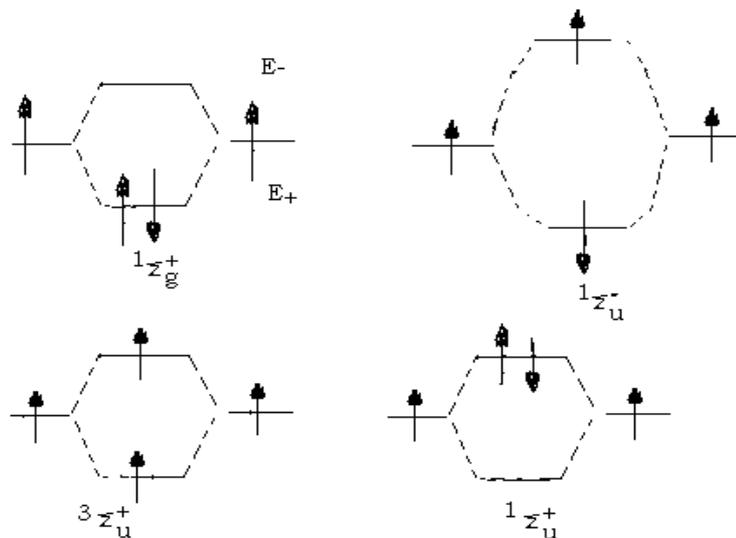
Dans le premier cas, c'est un état singulet et dans le second il s'agit d'un état triplet.

La méthode LCAO prévoit donc deux états excités : un singulet et un triplet :



Un autre état excité peut être décrit par $\phi_-(1)\phi_-(2)$ c'est l'état diexcité où les deux électrons occupent le niveau E-.

Donc en définitif la théorie des orbitales moléculaires (LCAO) nous donne la description suivante pour le système H₂ :



Toujours à titre de comparaison, la description par la théorie des OM donne quatre états, un état fondamental et 3 états excités, alors que la méthode de Heitler et London n'en prévoit que deux, un état fondamental et un état excité.

En dépit du fait que la méthode des orbitales moléculaires exagère, dans une certaine mesure, la participation des formes ioniques, elle offre une grande souplesse aussi bien sur le plan du développement des calculs que sur la qualité des résultats.

Cet exemple simple permet, à travers une comparaison directe des résultats obtenus, de montrer que l'approche LCAO présente toutes les meilleures qualités pour la description de la liaison chimique comparativement à l'approche perturbative de Heitler et London.

C'est la raison pour laquelle elle est retenue et intensivement appliquée dans toutes les descriptions quanto-chimiques.

III- LES MOLECULES DIATOMIQUE

Le cas particulier de la molécule H_2 nous a permis de faire le choix de la méthode de construction des OM d'une molécule diatomique et même polyatomique.

Nous allons maintenant appliquer cette théorie au niveau des systèmes plus complexes à commencer par les molécules diatomiques homonucléaires et hétéronucléaires.

La construction des OM dans ce cas se fait par application des règles suivantes:

- ☞ Les énergies des OA à combiner doivent être voisines pour permettre un bon recouvrement de ces OA.
- ☞ Les OA qui se recouvrent doivent avoir la même symétrie.

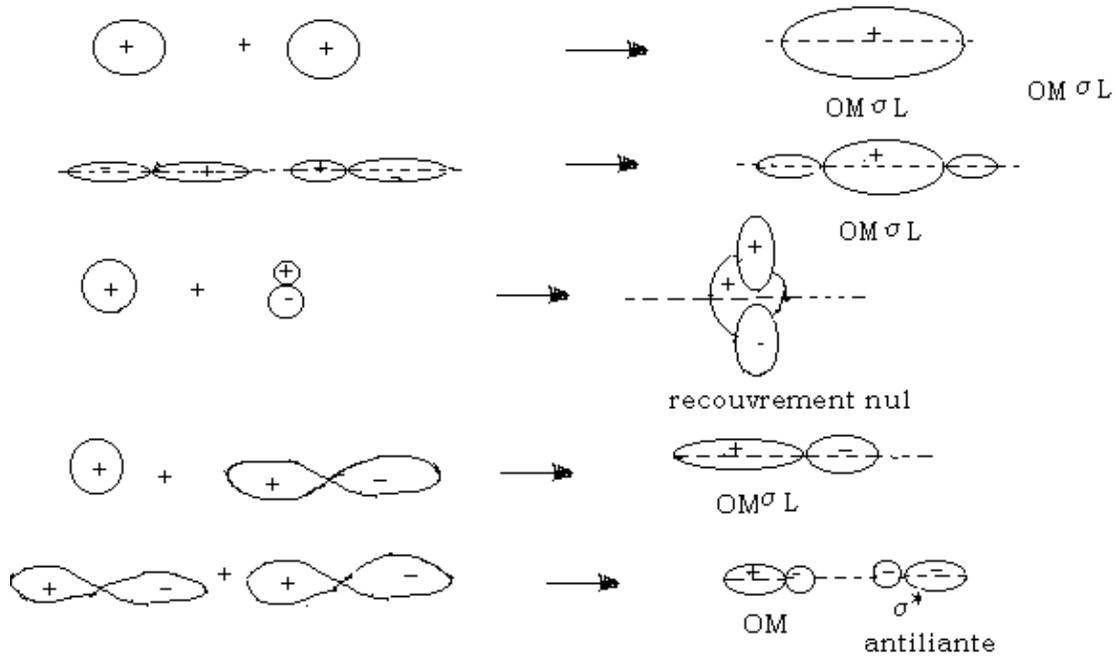
En première approximation, nous ne considérons ici que les électrons de valence. On distinguera les molécules homonucléaires des molécules hétéronucléaires.

La formation de la liaison se fait à travers le recouvrement des orbitales atomiques. Ce recouvrement est fonction de la distance qui sépare les atomes. Il y a autant d'orbitales moléculaires formées qu'il y a d'OA combinées. Ces orbitales moléculaires peuvent être de nature σ ou π selon le type de recouvrement d'où elles résultent.

A - Liaison σ

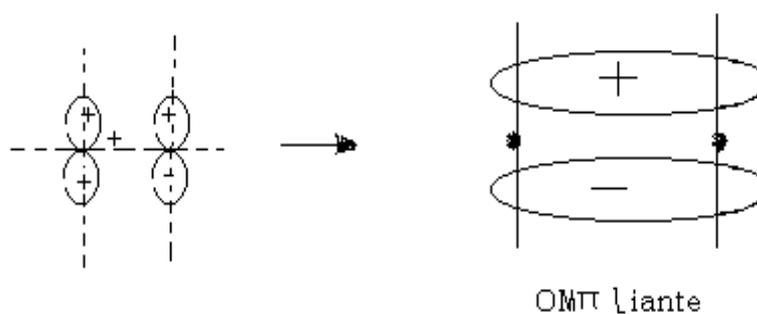
L'orbitale moléculaire liante σ qui résulte d'un recouvrement axial de deux ou plusieurs OA, possède une symétrie de révolution autour de l'axe de la liaison.

Exemples :



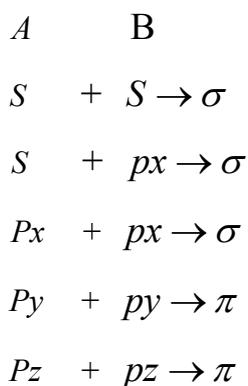
B – Liaison π

C'est le résultat d'un recouvrement latéral entre OA (p,d ou f). Les orbitales S ne participent jamais à la formation de ce type de liaison.



D'une manière générale on peut former les liaisons σ et π en combinant les OA de la manière suivante :

cas de 2 atomes :

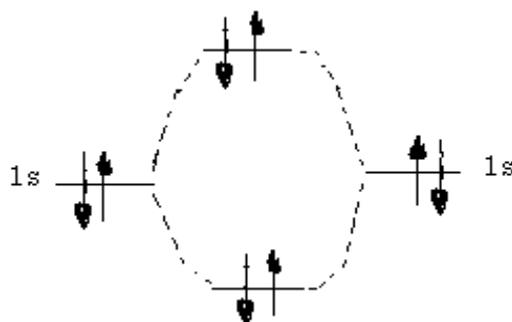


★- Molécules diatomiques homonucléaires :

On va se limiter au cas des OA 1s, 2s et 2p.

a/ He₂ la configuration de cet atome est : 1s²

Le diagramme des OM est construit comme nous l'avons déjà vu :



A travers cette représentation nous constatons qu'il y a deux électrons qui occupent le niveau liant et deux électrons qui occupent le niveau antiliant. Le bilan énergétique est nul et la formation de la molécule n'apporte aucune stabilisation par rapport aux atomes isolés. Par conséquent thermodynamiquement la liaison ne peut pas se former donc l'atome **He** est toujours monoatomique.

Pour vérifier la possibilité de l'existence d'une molécule, une règle empirique peut être appliquée : C'est ce qu'on appelle l'ordre de la liaison :

$$D = 1/2 (\text{Nb d'e}^- \text{ liants} - \text{Nb d'e}^- \text{ antiliants})$$

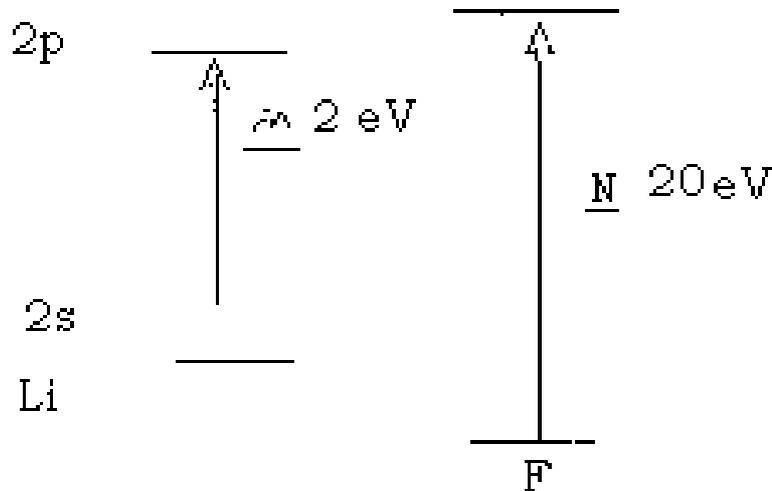
Si $D > 0$ la liaison peut exister, dans le cas contraire la liaison ne peut pas se former.

Exemple : He⁺₂

$$D = \frac{1}{2}(2 - 1) = 0,5 \neq 0$$

cet ion peut exister.

Lorsqu'il s'agit de combiner les OA s entre elles ou les OA s et p, pour des atomes contenant des orbitales p, la combinaison entre ces OA dépend de leur séparation énergétique qui elle-même est liée à la nature de l'élément chimique.



Prenons le cas de 2s et 2p.

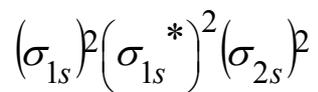
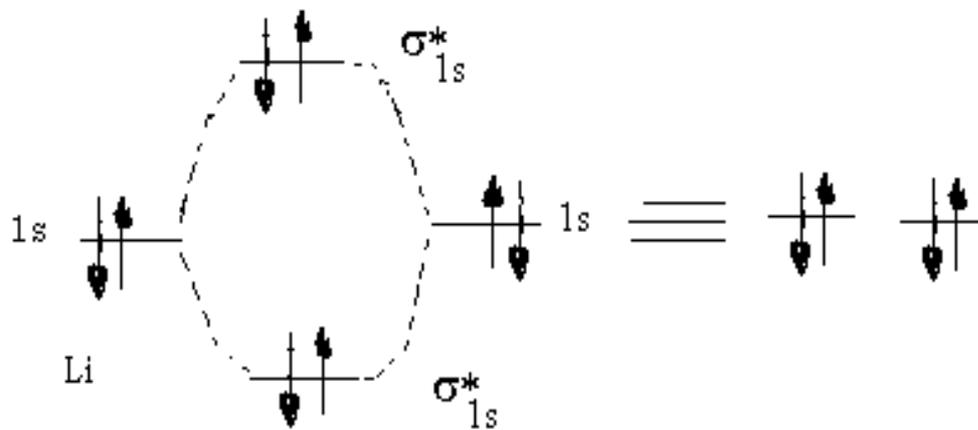
Exemple :

La participation des Orbitales 2s avec 2p à la formation de l'orbitale moléculaire dépend de cette séparation.

b) cas de Li₂, 1s² 2s¹

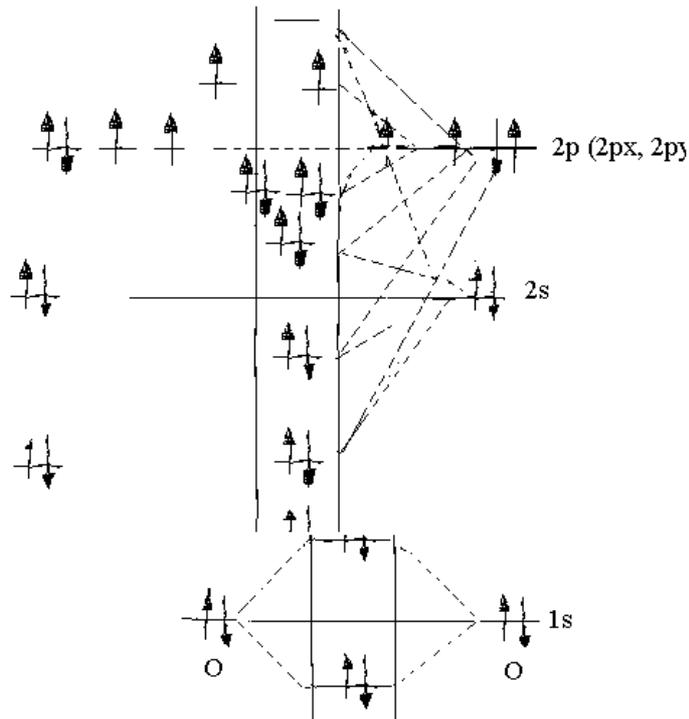
Les OA 1s ne contribuent souvent pas à la liaison du fait de leur niveau énergétique très profond par rapport au niveau 2s.

La configuration électronique de la molécule est la suivante :

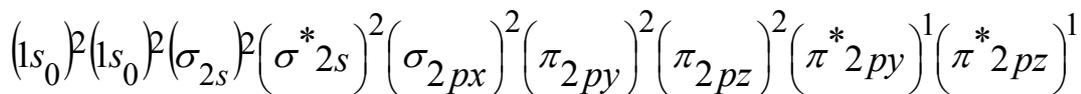


ou encore : $(1s)^2 (1s)^2 \sigma_{2s}^2$

c) cas de O_2 (O : $1s^2 2s^2 2p^4$)

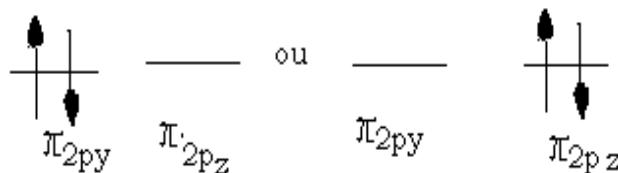


La configuration électronique de la molécule est :



La molécule est paramagnétique, son état fondamental est un état triplet, et $d_{0-0} = 1,21 \text{ \AA}$.

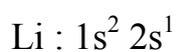
La molécule O₂ absorbe dans l'orange. Son premier état excité est un singulet.



Ces modèles simples permettent de bien rendre compte de la liaison chimique entre atomes de même nature.

★- Molécules Diatomiques hétéronucléaires

Nous avons choisi comme exemple le cas de la molécule L_iH.



Les OA de valence du système : 2s, 2px 2py 2pz et 1s.

Les OM de type σ seront formées par combinaison des OA 2s, 2px de Li et 1s de H. Les OM de type π seront py et pz de Li qui ne vont pas intervenir dans la combinaison.

Les niveaux énergétiques des OA qui vont se combiner sont :

$$\text{Li} \quad 1s \quad - 67,32 \text{ eV}$$

$$\text{H } 1s \quad - 13,6 \text{ eV}$$

$$2s \quad - 5,39 \text{ eV}$$

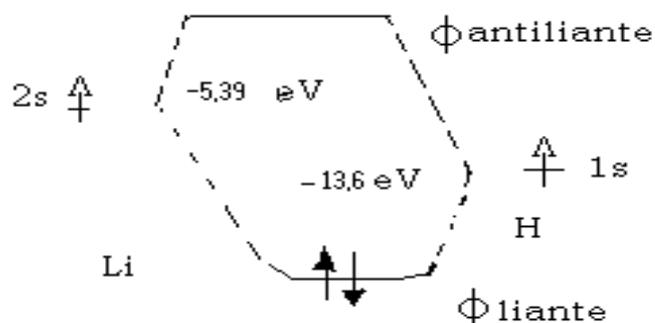
On peut constater que l'OA 1s de Li est très profonde énergiquement et donc ne va pas se recouvrir avec les autres.

Dans la construction des orbitales moléculaires nous ne tiendrons compte ici que de l'orbitale 2s de Li en supposant que le coefficient de 2px est faible.

L'expression de la fonction d'onde s'exprime alors :

$$\phi = C_1\phi_{1s}(H) + C_2\phi_{2s}(Li)$$

Après résolution de l'équation de Schrödinger, on obtient le diagramme ci-dessous :

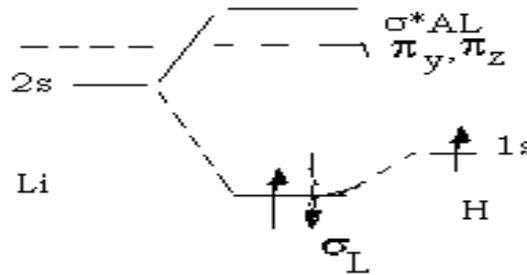


A travers ce diagramme nous constatons que l'OM qui va accueillir les deux électrons de la liaison chimique va être plus proche de l'OA de l'hydrogène. On en déduit la relation $C_1 > C_2$, ceci expliquera alors la polarité de la molécule et son fort moment dipolaire. Par contre l'OM antiliante va avoir un coefficient important pour 2s de Li et un faible coefficient pour 1s de H. La polarité de la molécule LiH dans l'état excité va être inversée.

En définitif on aura :

$$\begin{aligned} \phi_{Liante} &= C_1\varphi_{1s} + C_2\varphi_{2s} & C_1 \gg C_2 \\ \phi_{Antiante} &= C_1\varphi_{1s} - C_2\varphi_{2s} & C_1 \ll C_2 \end{aligned}$$

Le diagramme des OM est donc le suivant :



Après avoir effectué les calculs on obtient :

$$\begin{aligned} \phi_L &= 0,8\varphi_{1s} + 0,6\varphi_{2s} \\ \phi_{AL} &= 0,4\varphi_{1s} - 0,92\varphi_{2s} \end{aligned}$$

Les charges atomiques sont :

$$\begin{aligned} q_H &= (0,8)^2 \times 2 = 1,28 \\ q_{Li} &= (0,6)^2 \times 2 = 0,72 \\ &+0,28 \quad -0,28 \\ &Li \quad \text{---} \quad H \end{aligned}$$

A travers cet exemple, on peut constater que la résolution de l'équation de Schrödinger rend bien compte de tous les cas de figure de la liaison chimique. Même les exemples extrêmes tel que celui de LiH de liaison très polaire est bien interprété et mis en évidence. Par conséquent il est bien établi maintenant qu'il n'est plus nécessaire de proposer des modèles empiriques pour expliquer chaque cas de liaison chimique. L'équation de Schrödinger constitue effectivement un moyen efficace pour répondre à toutes les questions posées, à travers les informations contenues dans la fonction d'onde.

La théorie des orbitales moléculaires est vraiment un mythe réel.

LA METHODE DE HUCKEL

Dans le présent chapitre nous allons étendre la méthode mise au point dans le chapitre précédent pour la description de la liaison chimique, aux cas des molécules polyatomiques. Mais ces molécules font intervenir à la fois des liaisons σ et des liaisons π . Afin d'éviter la complexité de la démarche descriptive, nous allons dans un premier temps ne nous intéresser qu'aux molécules avec des liaisons π c'est à dire les systèmes conjugués. Notre étude LCAO va aborder uniquement les orbitales moléculaires de type π . Notre logique consiste de manière continue à commencer par les cas les plus simples avant de traiter le problème dans sa dimension réelle.

I - MOLECULES CONJUGUEES.

Nous avons vu que l'étude des mouvements des électrons dans les molécules est théoriquement possible sans avoir à se référer aux notions purement classiques de la liaison chimique. Toutefois le modèle doit intégrer l'usage de ces notions, qui sont couramment utilisées en pratique.

Nous avons vu aussi que les orbitales moléculaires σ et π sont définies à partir de l'orientation spatiale des orbitales atomiques. Ainsi le système σ désigne des orbitales centrées autour de l'axe de la liaison, alors que les OM π sont formées à partir d'OA ayant un axe de symétrie perpendiculaire à la liaison σ . Les premières sont dites localisées et les secondes délocalisées et on peut supposer que les deux types d'OM sont quasi indépendants les uns des autres. C'est une approche qui nous conduit à distinguer entre les deux systèmes et établir une séparation fictive entre les électrons σ et π . Les molécules, contenant les liaisons π , sont appelées **des molécules conjuguées.**

II- PRESENTATION DE LA METHODE.

Historiquement, c'est la première méthode de chimie quantique qui a été présentée pour le traitement des orbitales moléculaires. En effet, elle avait été introduite en 1931 par son auteur Huckel. Compte tenu des moyens de calcul disponibles à l'époque et qui étaient simplement réduits au crayon et du papier, elle fut présentée dans un formalisme le plus simple possible. C'est pour cela qu'elle ne concerne que les électrons π en partant du fait que ces derniers sont les plus mobiles, les plus délocalisés et les plus impliqués dans les réactions chimiques. En effet la plupart des réactions chimiques mettent en jeu la formation ou la rupture de liaisons π des molécules conjuguées : C'est une méthode dite à électrons π .

Partant de cette hypothèse, l'hamiltonien total d'un système peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\hat{H}_T = \hat{H}_\pi + \hat{H}_\sigma \quad (1)$$

En procédant à la séparation entre les deux systèmes σ et π dont on suppose qu'ils n'ont pas d'interaction, compte tenu de l'approximation présentée précédemment, le système σ est alors supposé constituer un squelette ne variant pas d'une molécule à une autre.

Selon l'hypothèse de la relation (1) la fonction d'onde peut être exprimée sous la forme d'un produit des fonctions relatives à chacun des deux systèmes :

$$\psi_T = \psi_\pi \cdot \psi_\sigma \quad (2)$$

Chacune des deux fonctions ψ_σ et ψ_π est approximée par un simple produit d'orbitales moléculaires dans l'esprit du modèle à particules indépendantes.

Avant de développer les bases théoriques de la méthode de Huckel, rappelons que la séparation des systèmes σ et π au niveau de la résolution de l'équation de Schrödinger se fait de façon similaire à la séparation des variables :

$$\begin{aligned} \hat{H}_T \psi_T &= E_T \psi_T \\ (\hat{H}_\pi + \hat{H}_\sigma) \psi_\pi \cdot \psi_\sigma &= E_T \psi_\pi \psi_\sigma \end{aligned} \quad (3)$$

Si on suppose que H_π n'agit que sur ψ_π et \hat{H}_σ n'agit que sur ψ_σ on aura deux équations à résoudre séparément :

$$\hat{H}_\pi \psi_\pi = E_\pi \psi_\pi \quad \text{et} \quad \hat{H}_\sigma \psi_\sigma = E_\sigma \psi_\sigma \quad (4)$$

La méthode de Huckel ne s'intéressait qu'au système π , donc seule la première équation sera considérée pour la résolution, dans cette étude.

Pour simplifier encore les calculs, on se place délibérément dans le cadre du modèle à particules indépendantes où la contribution biélectronique est négligée, l'hamiltonien du système s'exprime alors sous la forme d'une somme d'hamiltoniens relatifs à chaque électron π :

Il est à noter que si la méthode tenait compte de l'interaction biélectronique et adoptait un formalisme de type Hartree-Fock, la méthode de huckel n'aurait pas existé et ses applications n'auraient pas connues le développement et le prestige dont elle jouissait jusqu'aux années soixante dix.

$$\hat{H}_\pi = \sum_i \hat{h}_i \quad (5)$$

\hat{h}_i : hamiltonien monoélectronique relatif à chaque électron i de type π

La fonction d'onde ψ_π est approximée par un simple produit de fonctions monoélectroniques qui sont des orbitales moléculaires relative à chacun des électrons π du système :

$$\psi_\pi = \prod_i \Phi_i \quad (6)$$

Et par conséquent l'énergie totale est une simple somme des énergies monoélectroniques relatives à chaque électron :

$$E_\pi = \sum_i e_i \quad (7)$$

avec $e_i = \langle \phi_i | \hat{h}_i | \phi_i \rangle$

La méthode de Huckel étant une méthode d'orbitales moléculaires, chaque OM est développée sur une base d'OA du système :

$$\Phi_i = \sum_r C_{ir} \chi_r \quad \chi_r : \text{OA de type } \pi \quad (8)$$

Après avoir défini l'ensemble des composantes, l'équation de Schrödinger pour chaque niveau d'OM s'écrit sous la forme :

$$\hat{h}_i \phi_i = e_i \phi_i \quad (9)$$

avec :

$$\hat{h}_i = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta_i - \sum_I \frac{Z_I e^2}{r_{Ii}}$$

Z_I : charge du noyau I la sommation porte sur tous les noyaux de la molécule.

Pour remédier à l'absence des interaction entre les électrons dont on connaît la conséquence sur le résultat, Huckel a essayé d'adopter un opérateur hamiltonien monoélectronique mais de nature effectif. C'est un opérateur qui traduit l'influence sur l'électron i du champ de tous les noyaux de la molécule et tous les électrons et π . En d'autres termes il traduit un champ moyen où les interactions entre les électrons sont prises en compte mais ne sont pas explicitées.

L'application de la méthode des variations conduit aux systèmes d'équations séculaires :

$$\sum_p C_{ip} (h_{pq} - e S_{pq}) = 0 \quad (10)$$

avec :

$$h_{pq} = \int \chi_p \hat{h} \chi_q d\tau$$

$$S_{pq} = \int \chi_p^* \chi_q d\tau$$

Ce système séculaire n'admet de solutions que si le déterminant séculaire est nul :

$$\left| h_{pq} - e S_{pq} \right| = 0$$

❶ - Approximations adoptées :

Une des approximations de base adoptée par la méthode de Huckel et celle qui consiste à considérer la base des OA comme étant orthogonale. L'intégrale de recouvrement est alors négligée.

$$S_{pq} = \int \chi_p^* \chi_q d\tau = \delta_{pq}$$

δ_{pq} est le symbole de Kronicker

$$\delta_{pq} = \begin{cases} 0 & \text{si } p \neq q \\ 1 & \text{si } p = q \end{cases}$$

S_{pq} rappelle le, est une intégrale de recouvrement entre les OA p et q . Il s'agit bien évidemment d'un recouvrement latéral entre orbitales de type π

C'est une approximation très grossière dans la mesure où on sait qu'il n'en est rien. Car pour deux atomes de carbone adjacents la valeur de S_{pq} est de l'ordre de 0.25, ce qui est loin d'être nul.

Nous savons par ailleurs que la valeur de l'intégrale de recouvrement dépend de la distance interatomique qui sépare les atomes sur lesquels sont portées les OA p et q . Ainsi pour une chaîne linéaire hybridée, les valeurs calculées (OA de type Slater) pour S_{pq} en fonction de la distance entre les atomes sont :

$$\begin{aligned} C_1 = C_2 - C_3 = C_4 - C_5 \\ S_{11} = 1 \quad S_{13} = 0,07 \quad S_{15} \simeq 0 \\ S_{12} = 0,25 \quad S_{14} = 0,01 \end{aligned}$$

On constate alors que n'est nulle qu'entre les atomes 1 et 5. L'orthogonalité de la base des orbitales atomiques, en l'occurrence $2pz$, est une approximation fondamentale dans la méthode de Huckel, qui ne se justifie que par le fait qu'elle permet de simplifier les calculs et rendre la résolution des équations plus facile.

②-Paramétrisation :

Pour mieux rendre compte des effets des autres électrons les uns sur les autres et inclure implicitement les interactions biélectroniques, On propose une paramétrisation des intégrales h_{pp} et h_{pq} .

$$\text{On pose : } \begin{cases} h_{pp} = \int \chi_p^*(i) \hat{h} \chi_p(i) d\tau = \alpha_p \\ h_{pq} = \int \chi_p^*(i) \hat{h} \chi_q(i) d\tau = \beta_{pq} \end{cases} \quad (12)$$

α_p : est appelée intégrale de Coulomb. Elle mesure, par définition, l'énergie de localisation de l'électron i sur l'orbitale χ_p . C'est un paramètre qui dans l'esprit de la méthode traduit l'électronégativité de l'atome qui porte l'orbitale χ_p . Sa valeur va dépendre de la nature de l'atome et du nombre d'électrons portés par χ_p .

Ce paramètre va dépendre aussi de l'environnement chimique de l'atome considéré.

β_{pq} : est appelée intégrale de résonance ou intégrale d'échange . Elle mesure, par définition, l'énergie de délocalisation d'un électron dans le champ des deux noyaux sur lesquels sont centrés les OA χ_p et χ_q .

Selon les approximations adoptées par l'auteur, l'intégrale d'échange β_{pq} est nulle lorsque les atomes p et q ne sont pas adjacents. Au fait cette approximation est étroitement liée à celle du recouvrement négligé, car β_{pq} dépend de la distance interatomique.

α_p et β_{pq} sont des paramètres ajustables qui ont des dimensions d'énergie électronique, ils sont donc négatifs et leur choix est lié à la nature des atomes de la molécule étudiée.

Compte tenu des approximations considérées, l'équation (10) à résoudre devient :

$$\sum_p C_{ip} (h_{pq} - eS_{pq}) = 0$$

qui peut s'écrire aussi :

$$C_{ip} (h_{pp} - e) + \sum_{q \neq p}^0 C_{iq} (h_{pq} - eS_{pq}) = 0$$

ou

$$C_{ip} (\alpha_p - e) + \sum_{q \neq p} C_{iq} \beta_{pq} = 0 \quad (13)$$

Pour accéder, après résolution de cette équation, aux énergies et aux expressions des OM des systèmes moléculaires conjugués, on a choisi l'atome de carbone neutre comme une référence, On pose alors :

$$\begin{aligned}\alpha_C &= \alpha \\ \beta_{CC} &= \beta\end{aligned}$$

Ces valeurs sont communes à tous les atomes de carbone avec le même environnement chimique dans les molécules conjuguées.

Cette notion de référence signifie que la méthode de Huckel est une méthode qualitative. Elle n'a pas pour but d'attribuer à α et β des valeurs absolues, mais plutôt de se baser sur la différence d'électronégativité entre les atomes des molécules à étudier avec l'atome du carbone, pour exprimer les grandeurs recherchées en fonction de ces deux paramètres. Signalons que des valeurs empiriques ont été calculées pour α et β , mais leur utilisation est restée très limitée.

Pour la résolution de l'équation (13) il est courant d'opérer le changement de variable suivant en posant :

$$k = \frac{\alpha - e}{\beta} \quad (14)$$

On obtient l'équation à résoudre :

$$\boxed{C_{ip} k + \sum_{q \neq p} C_{iq} = 0}$$

La résolution de ce système d'équations conduit aux valeurs propres de l'hamiltonien \hat{H} qui sont les niveaux d'énergie π de la molécule et les fonctions propres qui sont les orbitales moléculaires correspondantes. L'énergie totale est la somme de ces énergies monoélectroniques.

$$E_T = \sum_i^n e_i \quad n \text{ étant le nombre d'électrons } \pi \text{ du système}$$

ou encore :

$$E_T = \sum_i^{occ} n_i e_i \quad (15)$$

n_i est le nombre d'occupation, c'est à dire le nombre d'électrons qui occupent le niveau i d'énergie e_i ($n_i = 0, 1, 2$).

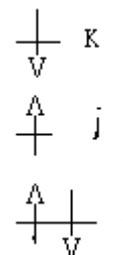
Si la molécule est dans son état fondamental, les niveaux d'énergie les plus bas sont doublement occupés : C'est ce qu'on appelle l'état fondamental couches fermées.

Dans ce cas on a :
$$E_0 = 2 \sum_{i=1}^{n/2} e_i \quad (16)$$

A partir de ce calcul on peut déterminer l'énergie d'une transition électronique dans le cadre de la méthode de Huckel.

Rappelons qu'une transition électronique est le passage d'un électron d'un niveau plus stable, liant e_j à un niveau moins stable . Ce qui entraîne une variation d'énergie égale à la différence entre l'énergie de l'état final et celle de l'état initial.

$$\Delta E = E_{j \rightarrow k} - E_0$$



avec :

$$E_0 = 2 \sum_{i=1}^{\frac{n}{2}} e_i = 2 \sum_{i=1}^{\frac{n}{2}-1} e_i + 2e_j$$

$$E_{j \rightarrow k} = 2 \sum_{i=1}^{\frac{n}{2}-1} e_i + e_j + e_k$$

$$\Delta E = 2 \sum_{i=1}^{\frac{n}{2}-1} e_i + e_j + e_k - \left(2 \sum_{i=1}^{\frac{n}{2}-1} e_i + 2e_j \right)$$

$$\boxed{\Delta E_{j \rightarrow k} = e_k - e_j} \quad (17)$$

Selon la méthode de Huckel l'énergie d'une transition électronique s'exprime sous la forme d'une simple différence entre les énergies des niveaux concernés par la transition électronique.

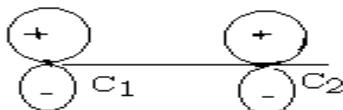
III - ETUDE DES MOLÉCULES SANS HÉTÉROATOMES.

① - La molécule d'éthylène

On se propose de calculer les énergies et les orbitales moléculaires de C_2H_4 , en utilisant les approximations énoncées ci-dessus dans le cadre de la méthode de Huckel. Pour cette molécule la base des OA est constituée de deux OA de type $2p_z$ notées χ_1 et χ_2 .

Chaque OM est une combinaison linéaire de ces deux OA.

$$\phi_i = C_{i1}\chi_1 + C_{i2}\chi_2$$



On peut simplifier cette notation en écrivant tout simplement :

$$\phi = C_1\chi_1 + C_2\chi_2 \quad (18)$$

En appliquant la méthode des variations on obtient le système d'équations homogènes, suivant :

$$\begin{cases} C_1(\alpha - e) + C_2 = 0 \\ C_1 + C_2k = 0 \end{cases} \quad (19)$$

Rappelons que : $\alpha = \alpha_c = h_{pp}$ p et q atomes de carbone

$$\beta = \beta_{CC} = h_{pq}$$

En posant : $K = \frac{\alpha - e}{\beta}$ le système s'écrit :

$$\begin{cases} C_1K + C_2 = 0 \\ C_1 + C_2k = 0 \end{cases} \quad (19)$$

a) calcul des énergies.

C'est un système homogène qui n'admet de solution que si le déterminant est nul, ce qui donne :

$$\begin{vmatrix} K & 1 \\ 1 & K \end{vmatrix} = 0 \rightarrow K^2 - 1 = 0 \begin{cases} K_1 = -1 \\ K_2 = 1 \end{cases}$$

- Solution $k_1 = -1$

$$K_1 = \frac{\alpha - e}{\beta} = -1 \Rightarrow e_1 = \alpha + \beta$$

- Solution $k_2 = 1$

$$K_2 = \frac{\alpha - e}{\beta} = 1 \Rightarrow e_2 = \alpha - \beta$$

α et β étant négatives, donc le classement des niveaux d'énergie e_1 et e_2 est

$$\begin{array}{c} \text{---} e_2 = \alpha - \beta \\ \uparrow \downarrow \\ \text{---} e_1 = \alpha + \beta \end{array}$$

comme suit :

e_1 et e_2 sont les niveaux liant et antiliant du système.

L'énergie de l'état fondamental est alors :

$$E_0 = 2e_1 = 2(\alpha + \beta) = 2\alpha + 2\beta \quad (20)$$

Si on excite un électron vers le niveau e_2 , il lui correspond une énergie

$$E_1 = e_1 + e_2 = \alpha + \beta + \alpha - \beta = 2\alpha$$

L'énergie de transition électronique est donc :

$$\begin{aligned} \Delta E = E_1 - E_0 &= e_2 - e_1 = 2\alpha - 2\alpha - 2\beta \\ &= \alpha - \beta - \alpha - \beta \end{aligned}$$

$$\boxed{\Delta E = 2 \cdot |\beta|} \quad (21)$$

Remarque :

La méthode de Huckel ne permet pas de distinguer entre l'état singulet et l'état triplet, étant donné que le Spin n'intervient pas dans la méthode.

b - calcul des fonctions d'onde

D'après la relation (18), les orbitales moléculaires ont comme expression :

$$\phi_i = C_{i1}\chi_1 + C_{i2}\chi_2 \quad i = 1 \text{ et } 2$$

La normalisation de ϕ_i donne : $C_{i1}^2 + C_{i2}^2 = 1$

Pour déterminer C_{i1} et C_{i2} on remplace k par sa valeur dans l'une des équations du système (19).

pour : $k = -1 \quad -C_{11} + C_{12} = 0 \Rightarrow C_{11} = C_{12}$

ce qui donne :

$$C_{11}^2 + C_{11}^2 = 1 \Rightarrow 2C_{11}^2 = 1$$

$$C_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}} = +C_{12}$$

donc : $\boxed{\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 + \chi_2)}$ (22)

C'est une orbitale moléculaire liante.



pour : $k = -1$

$$C_{21} + C_{22} = 0 \Rightarrow C_{12} = -C_{22}$$

$$C_{21}^2 + C_{22}^2 = 1 \Rightarrow 2C_{21}^2 = 1$$

$\boxed{\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_2)}$ (23)

C'est une orbitale moléculaire antiliante.



Le système possède un état liant et un état antiliant.



- C'est l'OM liante ou la HOMO (plus haute OM occupée) du système



- C'est l'OM antiliante ou BVOM (plus basse OM vide) du système.

IV - INDICES STATIQUES :

Ce sont des indices qui permettent d'appliquer la méthode de Huckel aux problèmes de la réactivité chimique. On les appelle ainsi des indices statiques parce qu'ils sont relatifs à des systèmes isolés dans un état statique.

Ils permettent d'interpréter avec efficacité des phénomènes de réactivité telles que des attaques électrophiles ou nucléophiles ou des interactions intermoléculaires d'une manière générale. Il s'agit de l'indice de charge et l'indice de liaison Π .

★ Indice de charge :

a) Définition

L'indice de charge est défini ici selon Huckel comme étant la charge atomique Π de l'atome, il est donc égal à la densité de charge sur cet atome et découle de la probabilité de présence de l'électron sur l'atome.

Pour déterminer la charge atomique nous considérons une orbitale moléculaire ϕ_i développée sur une base d'OA, elle a comme expression.

$$\begin{aligned} \phi_i &= C_{i1}\chi_1 + C_{i2}\chi_2 + \dots + C_{in}\chi_n \\ &= \sum_r C_{ir}\chi_r \end{aligned} \quad (22)$$

Le sens physique de la fonction d'onde ϕ_i est donné par ϕ_i^2 qui représente la probabilité de présence.

$$\int |\phi_i|^2 d\tau = \int (C_{i1}\chi_1 + C_{i2}\chi_2 + \dots + C_{in}\chi_r)^2 d\tau$$

$$= C_{i1}^2 + C_{i2}^2 + \dots + C_{in}^2 = \sum_r C_{ir}^2 \quad (23)$$

Ceci est valable dans l'hypothèse où la base χ_r est orthogonale et donc le recouvrement est nul, ce qui justifie la disparition des termes croisés.

Si la fonction ϕ_i est normée cette somme est égale à 1 ce qui a pour signification physique que la densité de charge dans l'espace décrit par ϕ_i est 1. Ceci confirme le fait que la fonction d'onde ϕ_i est monoélectronique et que l'électron qu'elle décrit a une probabilité égale à 1 de se trouver dans le voisinage du noyau.

Les termes de l'expression (23) sont aussi des contributions probabilistes. Chaque terme C_{ir}^2 représente la probabilité pour qu'un électron décrit par ϕ_i puisse se trouver dans le voisinage de l'atome r du système étudié. C'est donc une densité de charge créée près de cet atome.

Chaque OM, par le biais de ϕ_i^2 , crée autour de chacun des atomes de la molécule une densité de charge dont la quantité est C_{ir}^2 . Autrement dit les C_{ir}^2 sont des contributions de chaque atome à la densité de charge correspondant à $\langle \phi_i^2 \rangle$. Ces contributions dépendent de la grandeur des coefficients C_{ir}^2 .

La charge de l'atome est donc constituée par l'ensemble des quantités C_{ir}^2 créées par toutes les OM autour de l'atome r.

On peut donc écrire la charge de chaque atome sous la forme :

$$q_r = \sum_i C_{ir}^2$$

La somme porte sur l'ensemble des niveaux d'énergie occupés ou sur toutes les orbitales moléculaires qui décrivent ces électrons, ce qui peut s'exprimer aussi sous la forme :

$$q_r = \sum_i n_i C_{ir}^2$$

n_i étant le nombre d'occupation du niveau i ($n_i = 0, 1, 2$).

Il est courant que la sommation porte sur les niveaux doublement occupés car les systèmes étudiés sont très souvent à l'état fondamental.

$$q_r = 2 \sum_{i=1}^{n/2} C_{ir}^2 \quad (24)$$

Prenons pour exemple d'application le cas de la molécule d'éthylène pour laquelle nous venons de calculer les coefficients des OM qui interviennent dans la relation (24).

$$q_1 = 2C_{11}^2 = 2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 = 1$$

$$q_2 = 2C_{12}^2 = 2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 = 1$$

Chaque atome possède un électron π .

On retrouve un résultat connu car les charges sont identiques du fait que la molécule est symétrique.

★ - Indice de liaison π

C'est un indice qui est lié à la nature du recouvrement des orbitales, il est défini comme suit :

$$P_{rs} = \sum_i n_i C_{ir} \cdot C_{is}$$

n_i : est le nombre d'occupation du niveau i .

Comme l'indice de charge pour l'état fondamental couches fermées qui est le plus étudié, l'indice de liaison Π a pour expression :

$$P_{rs} = 2 \sum_i C_{ir} C_{is} \quad (25)$$

Exemple : éthylène

$$P_{12} = 2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) = 1$$

L'indice de liaison Π est supposé pouvoir donner des renseignements sur la nature de la liaison Π . Il varie entre 0 et 1 et constitue une mesure du caractère Π de la liaison considérée. Lorsqu'il est égal à 0 cela signifie que le caractère Π dans la liaison est nul et qu'il s'agit d'une liaison simple (ou liaison σ). Lorsque sa valeur est de 1, cela signifie que la liaison est double et que c'est une pure liaison Π . Entre ces deux valeurs, se sont des cas intermédiaires qui indiquent l'état de la délocalisation du système Π sur l'ensemble de la molécule. La valeur de cet indice permet aussi de rendre compte de la force de la liaison Π et du caractère entre une liaison Π et une liaison σ .

On s'attendrait à ce que des molécules comme le benzène se situent dans le cas des systèmes très délocalisés et dont l'indice de liaison Π soit du type intermédiaire. Nous avons vu que le cas de l'éthylène vérifie bien la définition en ce sens que la liaison est de type purement Π .

La connaissance de l'indice de liaison Π permet également de rendre compte de la longueur de la liaison ou de la distance interatomique.

JULG a proposé une formule empirique qui n'est plus d'usage mais permet d'avoir un ordre d'idée sur la longueur d'une liaison Π .

$$d_{pq}^{(A)} = \sqrt{\frac{6,5}{Z_p Z_q}} \left[1,52 - 0,19 P_{pq} \right]$$

Z_p et Z_q charges atomiques des atomes p et q.

V - ETUDE D'AUTRES EXEMPLES

Nous allons dans un premier temps traiter uniquement les molécules qui ne contiennent pas d'hétéroatomes.

①- Molécule du Butadiène :

C'est une molécule conjuguée constituée de 4 atomes de carbone et 4 électrons c'est un exemple plus compliqué que le précédent et donc qui va nécessiter une autre procédure pour la résolution des équations. Les orbitales moléculaires ont pour expression :

$$\phi_i = C_{i1}\chi_1 + C_{i2}\chi_2 + C_{i3}\chi_3 + C_{i4}\chi_4$$

ou tout simplement, en omettant l'indice i :

$$\phi = C_1\chi_1 + C_2\chi_2 + C_3\chi_3 + C_4\chi_4$$

Avec comme structure pour la molécule :



Les hydrogènes ne sont pas représentés puisqu'ils n'interviennent pas dans le système π . En tenant compte des approximations adoptées dans le cadre de cette méthode le système d'équations séculaires s'écrit :

$$\begin{cases} C_1k + C_2 + 0 + 0 = 0 \\ C_1 + C_2k + C_3 + 0 = 0 \\ 0 + C_2 + C_3k + C_4 = 0 \\ 0 + 0 + C_3 + C_4k = 0 \end{cases} \quad (26)$$

On en déduit le déterminant séculaire qui doit être égal à zéro pour que le système admette des solutions :

$$\begin{vmatrix} k & 1 & 0 & 0 \\ 1 & k & 1 & 0 \\ 0 & 1 & k & 1 \\ 0 & 0 & 1 & k \end{vmatrix} = 0$$

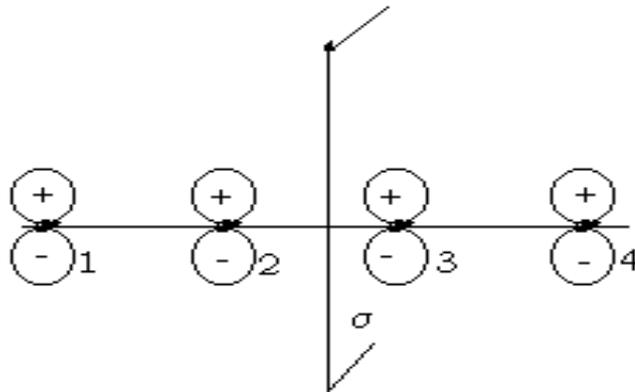
Le développement de ce déterminant conduit à une équation du 4^{ème} degré qui, dans le cas général, est difficile, voire très difficile à résoudre, si elle n'admet pas de solutions évidentes. C'est

pourquoi il convient d'adopter une procédure générale permettant de réduire le degré de ce polynôme.

On fait donc appel à des notions de symétrie moléculaire. A défaut de pouvoir dès à présent utiliser la théorie des groupes et son application aux OM, nous allons faire appel aux propriétés d'un seul élément de symétrie, en l'occurrence un plan de symétrie. Nous envisagerons le cas où les OM sont symétriques par rapport à ce plan et le cas où elles sont antisymétriques.

a/ cas des OM symétriques par rapport à σ

Pour ce cas de figure, les OA sont deux à deux symétriques par rapport à σ .



Dans ce cas, les coefficients de ces OA dans le développement linéaire des OM sont identiques deux à deux, ce qui donne :

$$C_1 = C_4 \text{ et } C_2 = C_3$$

En remplaçant dans l'expression (25) de l'OM on obtient :

$$\phi = C_1(\chi_1 + \chi_4) + C_2(\chi_2 + \chi_3)$$

Le système d'équation (26) devient :

$$\begin{cases} C_1 k + C_2 = 0 \\ C_1 + C_2(k+1) = 0 \end{cases}$$

Nous avons donc un système réduit à deux équations à deux inconnues qui ne présente aucune difficulté pour sa résolution.

Pour ce système le déterminant à résoudre est le suivant :

$$\begin{vmatrix} k & 1 \\ 1 & k+1 \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow k(k+1) - 1 = 0.$$

ou encore :

$$k^2 + k - 1 = 0$$

On utilise la méthode habituelle de la résolution d'une équation du second degré.

$$\Delta = 1 + 4 = 5$$

$$k_1 = \frac{-1 - \sqrt{5}}{2} = -1,618$$

$$k_2 = \frac{-1 + \sqrt{5}}{2} = +0,618$$

Si on rappelle que :

$$e_i = \alpha - k_i \beta$$

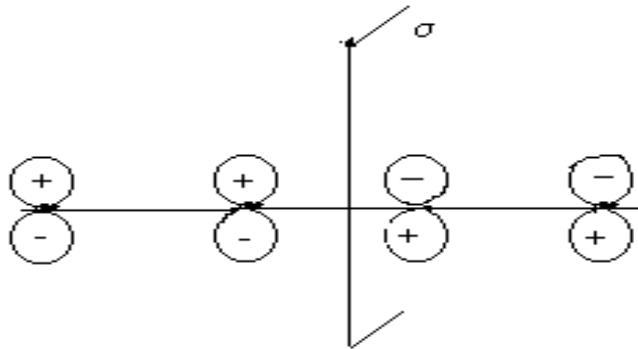
on a :

$$\begin{aligned} e_1 &= \alpha + 1,618\beta \\ e_2 &= \alpha - 0,618\beta \end{aligned} \quad (27)$$

b) Cas des OM antisymétriques par rapport à σ

Le même raisonnement que précédemment donne :

$$\begin{aligned} C_1 &= -C_4 \\ C_2 &= -C_3 \end{aligned}$$



d'où l'expression de ϕ :

$$\phi = C_1(x_1 - x_4) + C_2(x_2 - x_3)$$

Le système à résoudre est le suivant :

$$\begin{cases} C_1 k + C_2 = 0 \\ C_1 + C_2(k-1) = 0 \end{cases}$$

et le déterminant séculaire est le suivant :

$$\begin{vmatrix} k & 1 \\ 1 & k-1 \end{vmatrix} = k(k-1) - 1 = 0$$

Les solutions sont les suivantes :

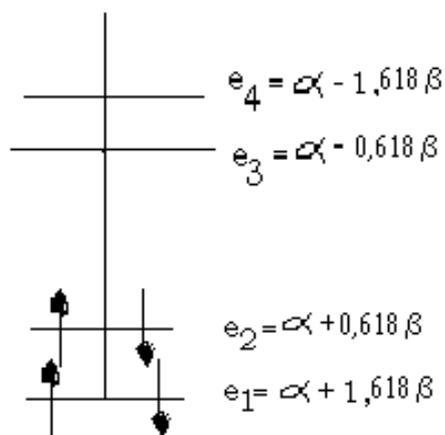
$$k'_1 = \frac{1-\sqrt{5}}{2} = -0,618$$

$$k'_2 = \frac{1+\sqrt{5}}{2} = 1,618$$

d'où les énergies correspondantes :

$$\begin{aligned} e'_1 &= \alpha + 0,618\beta \\ e'_2 &= \beta - 1,618\beta \end{aligned} \quad (28)$$

Si l'on tient compte du signe négatif des paramètres α et β , le diagramme énergétique des solutions obtenues pour la molécule du butadiène est donné comme suit :



Evidemment comme il y a 4 électrons π , ils vont occuper les deux niveaux les plus bas, e_1 et e_2

Calcul des fonctions d'onde :

La détermination des expressions des OM passe par la connaissance des coefficients de développement C_i .

Il suffit de remplacer k par ses différentes valeurs en tenant compte des deux cas des OM symétriques et des OM antisymétriques.

OM symétriques / σ :

$$C_1 = C_4 \quad C_2 = C_3$$

$$\phi = C_1(\chi_1 + \chi_4) + C_2(\chi_2 + \chi_3)$$

On doit tenir compte aussi de la relation de normation des OM ; c'est à dire :

$$C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + C_4^2 = 1$$

En rappelant aussi le système séculaire :

$$\begin{aligned} C_1 k + C_2 &= 0 \\ 2 C_1^2 + 2 C_2^2 &= 1 \end{aligned}$$

Pour $k_1 = -1,618$ on a :

$$\boxed{\phi_1 = 0,371(\chi_1 + \chi_4) + 0,602(\chi_2 + \chi_3)}$$

Pour $k_3 = +0,618$ on a :

$$\boxed{\phi_3 = 0,602(\chi_1 + \chi_1) - 0,371(\chi_2 + \chi_3)}$$

OM antisymétriques / σ

$$C_1 = -C_4, C_2 = -C_3$$

Dans ce cas les relations qui lient C_1 et C_2 sont :

$$\begin{cases} C_1 k + C_2 = 0 \\ 2C_1^2 + 2C_2^2 = 1 \end{cases}$$

Pour $k = -0,618$ on a :

$$\boxed{\phi_2 = 0,602(\chi_1 - \chi_4) + 0,371(\chi_2 - \chi_3)}$$

Pour $k = 1,618$ on a :

$$\phi_4 = 0,371(\chi_1 - \chi_4) - 0,602(\chi_2 - \chi_3)$$

On obtient un ensemble de quatre orbitales moléculaires dont deux sont liantes et les deux autres sont antiliantes. Ceci confirme bien évidemment l'existence de deux liaisons π pour la molécule du butadiène.

L'énergie totale du système est :

$$\begin{aligned} E_0 &= 2e_1 + 2e_2 \\ &= 2(\alpha + 1,618\beta) + 2(\alpha + 0,618\beta) \end{aligned}$$

$$E_0 = 4\alpha + 4,472\beta$$

Si on s'intéresse au calcul de l'énergie de la première transition électronique, elle est obtenue comme suit :

$$\begin{aligned} \Delta E_{2 \rightarrow 3} &= e_3 - e_2 = \alpha - 0,618\beta - \alpha - 0,618\beta \\ &= -1,236\beta \end{aligned}$$

$$\Delta E_{2 \rightarrow 3} = 1,236|\beta|$$

La comparaison de ce résultat avec la valeur obtenue pour la molécule d'éthylène, indique que l'énergie de transition est plus faible pour le butadiène. On rappelle pour mémoire que :

$$\Delta E_{\text{éthylène}} = 2|\beta|$$

On sait que dans le domaine des transitions électroniques lorsque l'énergie est faible, ce qui a pour origine un rapprochement des niveaux d'énergie des OM, cela signifie que la longueur d'onde devient plus grande. Ce qui correspond à un déplacement vers le visible. Ce phénomène s'appelle l'effet Bathochrome. Or la conjugaison est la seule différence entre l'éthylène et le butadiène. C'est donc l'effet de la conjugaison qui provoque ce phénomène. Par conséquent plus les molécules seront conjuguées plus elles vont absorber vers les grandes longueurs d'onde.

Indices de charge et de liaison Π

Pour l'état fondamental la relation donnant la charge d'un atome est donné ci-dessus.

$$q_r = 2 \sum_{i=1}^{n/2} C_{ir}^2$$

Par symétrie $q_1 = q_4$ **et** $q_2 = q_3$

$$q_1 = 2 \left(C_{11}^2 + C_{12}^2 \right) = 0,2752 \times 0,7248$$

$$q_2 = 2 \left(C_{12}^2 + C_{22}^2 \right) = 0,2748 \times 0,2752$$

C'est un résultat somme toute logique du fait de la parfaite symétrie de la molécule.

Et pour les indices de liaison Π :

$$P_{rs} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} C_{1r} \cdot C_{1s}$$

$$P_{12} = 2(C_{11} \cdot C_{12} + C_{21} \cdot C_{22})$$
$$= 2(0,371 \times 0,602 + 0,602 \times 0,371)$$

$$P_{12} = 0,893$$

$$P_{23} = 2(C_{12} \cdot C_{13} + C_{22} \cdot C_{23})$$
$$= 2(0,602 \times 0,602 - 0,371^2)$$

$$P_{23} = 0,446$$

Interprétation :

Du fait de la symétrie moléculaire on s'attend à ce que les atomes aient tous la même charge, c'est ce qu'on obtient dans le cadre de cette méthode.

Du point de vue description des liaisons, les liaisons $C_1 = C_2$ et $C_3 = C_4$ sont presque des liaisons Π pures puisque la valeur de leur indice est 0,89. Par contre la liaison $C_2 - C_3$ qui a pour valeur de l'indice 0,44 est plutôt proche de la liaison σ .

Ces résultats confirment bien ce qui est connu à savoir que la molécule du butadiène possède deux liaisons Π et une liaison σ avec une certaine délocalisation des électrons sur l'ensemble du squelette moléculaire, ce qui explique que $C_2 - C_3$ n'est pas une liaison σ pure à **100 %**

Pour tester la validité du calcul de l'indice de liaison Π entre des atomes non liés, nous avons calculé l'indice P_{14} entre les atomes 1 et 4.

$$\begin{aligned} P_{14} &= 2(C_{11} C_{14} + C_{21} C_{24}) \\ &= -0,446 \end{aligned}$$

Cette valeur est négative, ce qui signifie qu'il n'existe pas de liaison entre les atomes concernés dans l'état fondamental.

Voyons maintenant le cas de l'état excité :

$$\begin{aligned} P_{14}^* &= 2C_{11} C_{14} + C_{21} C_{24} + C_{31}^* C_{34} \\ &= 0,276 \end{aligned}$$

Cette valeur indique que les atomes 1 et 4 sont liés par une liaison à fort caractère simple.

Ce résultat peut-être interprété comme si les deux atomes 1 et 4 peuvent se lier lorsque la molécule est dans son premier état excité, c'est à dire que cette liaison peut exister si la molécule n'est pas dans son état fondamental.

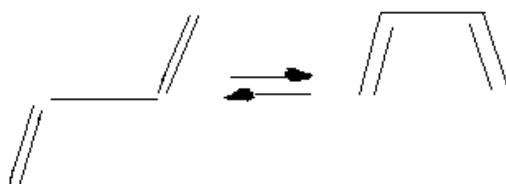
Cette prévision est en accord avec l'expérience qui prévoit la cyclisation du butadiène pour donner le cyclobutène. c'est une réaction qui est permise photochimiquement et ne se produirait que par ce processus.

C'est donc un aspect prévisionnel très intéressant qui indique la force de la méthode de Huckel en matière de prévision des aspects qualitatifs des processus chimiques.

Par ailleurs nous pouvons aussi remarquer que la méthode de Huckel ne tient pas compte dans son formalisme de la répulsion nucléaire $\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$.

Elle ne peut donc pas distinguer entre les formes géométriques cis et trans de la molécule du butadiène.

Or nous savons que dans le cas de la molécule du butadiène, les deux formes cis et trans sont en équilibre, et qu'il est nécessaire d'en tenir compte dans tout calcul théorique.



On peut remédier à cette lacune en introduisant un terme β entre atomes non liés de telle sorte que l'on ait :

$$\beta_{AB} = K_{AB} S_{AB}$$

S_{AB} représente l'intégrale de recouvrement qui dépend de la distance inter atomique. C'est donc une amélioration qui doit être apportée à la méthode et qui modifiera certaines approximations de base de celle-ci.

Configuration électronique du système

D'après ce qui précède la fonction d'onde totale du système à l'état fondamental s'écrit :

$$\begin{aligned} \psi_T &= \phi_1^2 \phi_2^2 \\ &= \phi_1(1)\phi_1(2)\phi_2(3)\phi_2(3) \end{aligned}$$

Rappelons qu'il n'est pas nécessaire d'antisymétriser cette fonction dans le cadre de la méthode de Huckel.

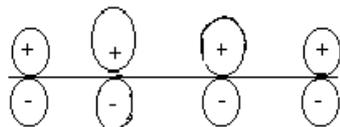
A l'état excité :

$$\psi_T = \phi_1(1)\phi_1(2)\phi_2(3)\phi_3(4)$$

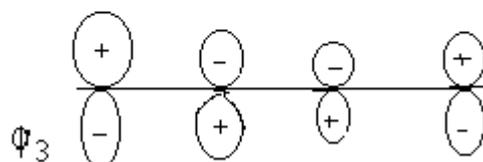
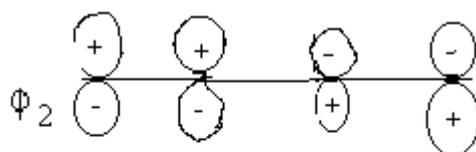
Par ailleurs les volumes des lobes des OM sont proportionnels aux coefficients C_{ij} .

Dans le cas du butadiène.

$$\phi_1 = 0,371(\chi_1 + \chi_4) + 0,602(\chi_2 + \chi_3)$$



Pour l'OM la plus profonde ce sont les lobes des atomes centraux qui sont les plus volumineux. Par contre pour ϕ_2 et ϕ_3 on a :



Pour ces deux OM ce sont les atomes extrêmes qui possèdent les lobes les plus gros, on les appelle les orbitales frontières.

ϕ_2 : HOMO ou plus haute OM occupée (HO).

ϕ_3 : LUMO ou plus basse OM vide (BV).

De part leur nature et leur position énergétique, ces deux OM jouent un rôle important dans la réactivité chimique. En effet les électrons les plus mobiles dans la molécule sont ceux de l'orbitale moléculaire HO. Les lobes des atomes extrêmes, de part leur grosseur, permettent un bon recouvrement lors de formation de nouvelles liaisons. De même que pour la BV, C'est elle reçoit les électrons transférés dans le cadre de la formation de ces nouvelles liaisons. Ses lobes se prêtent aussi à un bon recouvrement.

Signalons enfin que pour des polyènes aliphatiques conjugués, il existe une formule qui permet de calculer les énergies et les coefficients C_j des OM.

$$C_{ir} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin\left(\frac{irx}{n+1}\right)$$

$$e_i = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{i\pi}{n+1}\right)$$

avec :

i : numéro de l'OM

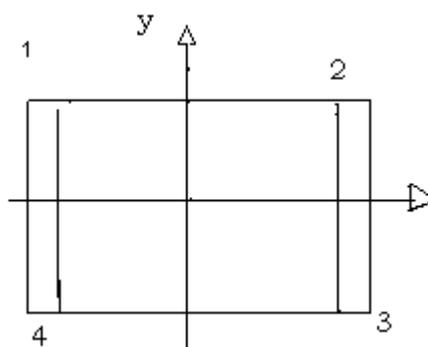
r : numéro de l'OA

n : nombre d'électrons π

②- Molécule du cyclobutadiène :

C'est un autre exemple qui présente un intérêt sur le plan procédure de résolution des équations et sur le plan des résultats du point de vue chimique.

La molécule est considérée comme plane et tous les atomes sont équivalents. Elle constitue aussi un exemple typique qui peut servir de modèle d'étude.



Comme auparavant les OM ont pour expression :

$$\phi = C_1\chi_1 + C_2\chi_2 + C_3\chi_3 + C_4\chi_4$$

Il en résulte le système d'équation à résoudre :

$$\begin{cases} C_1k + C_2 + 0 + C_4 = 0 \\ C_1 + C_2k + C_3 + 0 = 0 \\ 0 + C_2 + C_3k + C_4 = 0 \\ C_1 + 0 + C_3 + C_4k = 0 \end{cases} \quad (30)$$

Le déterminant séculaire s'écrit :

$$\begin{vmatrix} k & 1 & 0 & 1 \\ 1 & k & 1 & 0 \\ 0 & 1 & k & 1 \\ 1 & 0 & 1 & k \end{vmatrix} = 0$$

Pour résoudre ce déterminant on va utiliser comme auparavant les propriétés de symétrie moléculaire en choisissant ici les plans σ_x et σ_y .

On note : S_x : Symétrie par rapport à σ_x

S_y : Symétrie par rapport à σ_y

A_x : Antisymétrie par rapport à σ_x

A_y : Antisymétrie par rapport à σ_y

Pour la résolution du système ci-dessus on va combiner deux à deux les opérations de symétrie : S_x, S_y, S_x, S_y .

a - $S_x S_y$

Il résulte de la symétrie par rapport à S_x que : $C_1 = C_4, C_2 = C_3$, de la symétrie par rapport à S_y que : $C_1 = C_2, C_3 = C_4$.

La combinaison des deux conditions donne : $C_1 = C_2 = C_3 = C_4$

En remplaçant dans la première équation (30) du système séculaire ci-dessus on obtient : $C_1(k + 1 + 1) = 0 \Rightarrow k = -2$

b - $S_x A_y$

$$S_x : C_1 = C_4, C_2 = C_3$$

$$A_y : C_1 = -C_2, C_3 = -C_4$$

ce qui donne

$$C_1 = -C_2 = -C_3 = C_4$$

En remplaçant comme auparavant dans la première équation on obtient :

$$C_1(k-1+1)=0 \Rightarrow k=0$$

c - A_x S_y

$$A_x : C_1 = -C_4, C_2 = -C_3$$

$$S_y : C_1 = C_2, C_3 = C_4$$

alors

$$C_1 = C_2 = -C_3 = -C_4$$

d'où :

$$C_1(k+1-1)=0 \Rightarrow k=0$$

d - A_x A_y

$$C_1 = -C_2 = C_3 = -C_4$$

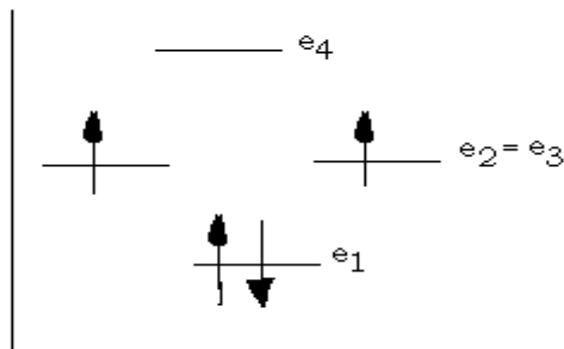
d'où :

$$C_1(k-1-1)=0 \Rightarrow k=2.$$

A partir de ces valeurs on construit le diagramme des énergies des OM de la molécule :

$$\left\{ \begin{array}{l} e_1 = \alpha + 2\beta \rightarrow \phi_1 = \frac{1}{2}(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \chi_4) \\ e_2 = \alpha \rightarrow \phi_2 = \frac{1}{2}(\chi_1 - \chi_2 - \chi_3 + \chi_4) \\ e_3 = \alpha \rightarrow \phi_3 = \frac{1}{2}(\chi_1 + \chi_2 - \chi_3 - \chi_4) \\ e_4 = \alpha \rightarrow \phi_4 = \frac{1}{2}(\chi_1 - \chi_2 + \chi_3 - \chi_4) \end{array} \right.$$

Les orbitales moléculaires ϕ_2 et ϕ_3 sont dégénérées, c'est donc un système biradicalaire.



L'énergie totale du système est calculée ainsi :

$$\begin{aligned} E_0 &= 2e_1 + e_2 + e_3 \\ &= 2(\alpha + 2\beta) + \alpha + \alpha \end{aligned}$$

$$E_0 = 4\alpha + 4\beta$$

En ce qui concerne le calcul des charges atomiques et des indices de liaison Π , compte tenu de la symétrie du système on aura :

$$q_1 = q_2 = q_3 = q_4$$

$$P_{12} = P_{23} = P_{34} = P_{14}$$

$$\begin{aligned} q_1 &= 2C_{11}^2 + C_{21}^2 + C_{31}^2 \\ &= 2 \times \left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\right)^2 \\ &= 1 \end{aligned}$$

Le calcul de l'indice de liaison Π indique que les 4 électrons sont délocalisés sur l'ensemble des atomes et les liaisons sont intermédiaires entre les liaisons simple et double.

VI- ENERGIE DE DELOCALISATION :

L'énergie de délocalisation, correspond à l'énergie de stabilisation apportée par la conjugaison du système. Nous avons vu comment elle influe sur les transitions électroniques, nous allons voir maintenant comment la calculer.

L'énergie de délocalisation est définie comme étant la différence entre l'énergie calculée de la molécule et une énergie hypothétique qui ne tient pas compte de la conjugaison et qui suppose que celle-ci n'existe pas. Cette dernière est égale au nombre de double liaison de la molécule multipliée par l'énergie du doublet de l'éthylène.

Exemples :

Butadiène

$$E_0 = 4\alpha + 4,472\beta$$

$$E' = 2(2\alpha + 2\beta)$$

E' est l'énergie hypothétique

$$\Delta E_{del} = E_0 - E' = 4\alpha + 4,472\beta - 4\alpha - 4\beta$$

$$\Delta E_{del} = 0,472\beta$$

β étant négatif, cette différence est donc stabilisante.

La délocalisation des électrons Π du système apporte donc une certaine stabilisation à la molécule.

Cyclobutadiène :

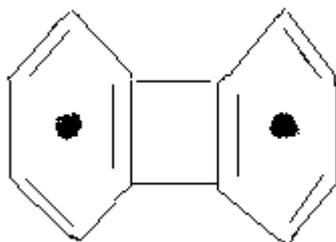
$$E_0 = 4\alpha + 4\beta$$

$$E' = 2(2\alpha + 2\beta) = 4\alpha + 4\beta.$$

$$\Delta E_{del} = 4\alpha + 4\beta - 4\alpha - 4\beta = 0$$

Pour cette molécule l'énergie de conjugaison est nulle, ce qui peut-être interprété de deux manières. Il peut signifier que les 4 électrons sont localisés chacun sur un atome, ce qui ne semble pas cohérent, compte tenu du caractère délocalisé du système Π . La seconde explication est que la molécule ne peut pas se former. C'est l'hypothèse la plus vraisemblable, car la molécule est soumise à la contrainte de la tension du cycle. En effet les atomes de la molécule sont hybridés sp^2 et les angles de liaison sont de 90° alors qu'ils devraient être égaux à 120° . Cela crée une forte tension dans le cycle dont l'effet ne peut-être compensé que par une énergie due à la conjugaison. Or cette énergie est nulle donc la molécule ne peut pas exister. Cette hypothèse est conforme à l'expérience car la molécule du cyclobutadiène n'a jamais été synthétisée jusqu'à maintenant.

Par contre on connaît des systèmes tel que le biphényle où le cycle cyclobrutadiénique est largement stabilisé par conjugaison.



VII-ETUDE DES MOLECULES AVEC HETEROATOMES :

Dans ce qui a été présenté jusqu'à maintenant, nous avons pris comme référence l'atome du carbone neutre, mais pour traiter des systèmes avec des hétéroatomes on doit tenir compte de la différence d'électronégativité entre le carbone et ces atomes.

La formulation proposée est la suivante :

$$\begin{aligned}\alpha_p &= \alpha_C + \delta_p \beta_{cc} \\ \beta_{pq} &= \eta_{qp} \beta_{cc}\end{aligned}\quad (32)$$

δ_p : paramètre qui caractérise l'atome p, il est implicitement proportionnel à la différence d'électronégativité entre l'atome p et l'atome de carbone.

η_{pq} : paramètre qui caractérise l'état de la liaison π entre les atomes p et q .

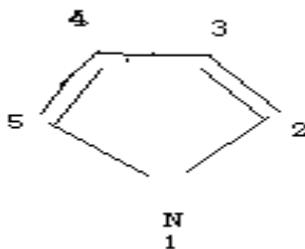
Cette nouvelle formulation des paramètres α et β introduit une modification de l'équation séculaire :

$$C_{ip}(k + \delta_p) + \sum_{p \neq q} C_{iq} \eta_{pq} = 0$$

Le déterminant séculaire correspondant s'écrit :

$$\begin{vmatrix} k + \delta_1 & & \eta_{12} & \dots & \dots & \dots \\ \eta_{21} & & k + \delta_2 & \dots & \dots & \dots \\ / & & & & & \\ / & & & & & \\ \eta_{n1} & \dots & \dots & & k + \delta_n & \dots \end{vmatrix} = 0$$

Exemple d'application : Molécule du pyrrole.



On donne :

$$\begin{aligned}\alpha_N &= \alpha + 1,4\beta \\ \beta_{23} &= \beta_{45} = 0,8\beta \\ \beta_{12} &= \beta_{15} = 0,6\beta \\ \beta_{34} &= 0,6\beta\end{aligned}$$

Ces paramètres sont choisis empiriquement de façon à reproduire grossomodo les caractéristiques de l'atome et ils sont fournis par des tables.

Le système d'équations séculaires pour ce système est le suivant :

$$\begin{cases} C_1(k+1) + 0,6C_2 + 0 + 0 + 0,6C_5 = 0 \\ 0,6C_1 + C_2k + 0,8C_3 + 0 + 0 = 0 \\ 0 + 0,8C_2 + C_3k + 0,6C_4 + 0 = 0 \\ 0 + 0 + 0,6C_3 + C_4k + 0 = 0 \\ 0,6C_1 + 0 + 0 + 0,8C_4 + C_5k = 0 \end{cases}$$

d'où le déterminant à résoudre :

$$\begin{vmatrix} k+1,4 & 0,6 & 0 & 0 & 0,6 \\ 0,6 & k & 0,8 & 0 & 0,0 \\ 0 & 0,8 & k & 0,6 & 0 \\ 0 & 0 & 0,6 & k & 0,8 \\ 0,6 & 0 & 0 & 0,8 & k \end{vmatrix} = 0$$

La résolution de ce déterminant donne le diagramme énergétique suivant :

$$\begin{aligned}e_1 &= \alpha + 1,907 \beta \\ e_2 &= \alpha + 0,882 \beta \\ e_3 &= \alpha + 0,554 \beta \\ e_4 &= \alpha - 0,789 \beta \\ e_5 &= \alpha - 1,154 \beta\end{aligned}$$

Nous n'allons pas chercher à calculer les orbitales moléculaires, mais nous donnons les charges et les indices de liaison π .

$$\begin{aligned}q_1 &= 1,796 & P_{12} &= P_{15} = 0,37 \\ q_2 &= q_3 = 1,101 & P_{23} &= P_{15} = 0,857 \\ q_3 &= q_4 = 1,101 & P_{34} &= 0,452\end{aligned}$$

L'examen de ces résultats montre qu'au niveau des charges la répartition est conforme à ce qui est connu à savoir qu'il y a une paire libre sur l'atome d'azote et un électron par atome de carbone. Pour ce qui est des indices de liaison, là aussi on retrouve bien les deux liaisons $C_2 - C_3$ et $C_4 - C_5$ comme étant presque des liaisons π pures et les autres sont plutôt des liaisons σ .

Donc en conclusion aussi bien pour des hydrocarbures que pour des systèmes avec des hétéroatomes, la méthode de Huckel fournit des résultats certes très approchés mais qui traduisent bien les structures électroniques des systèmes Π .

VIII- INDICE DE REACTIVITE :

① -Indice de valence libre :

C'est un indice de réactivité chimique déduit des calculs effectués à l'aide de la méthode de Huckel et qui permet de fournir des indications sur la comparaison de la réactivité chimique des atomes dans une molécule. Il est relatif à un atome et il est défini comme suit :

$$F_r = \sqrt{3} - \sum_{Sadj \text{ à } r} P_{rs}$$

Exemple : Butadiène

$$\begin{aligned} F_1 &= 1,732 - P_{12} = 1,732 - 0,89 \\ &= 0,84 = F_4 \end{aligned}$$

$$F_2 = F_3 = 1,732 - 0,446 - 0,894 = 0,39$$

Donc si on veut comparer la réactivité chimique des atomes de la molécule du butadiène vis à vis d'une attaque électrophile ou nucléophile, selon les valeurs obtenues on dira que les atomes extrêmes sont les plus réactifs. Là aussi, ce résultat est en accord parfait avec l'expérience.

② - Energie de polarisation

C'est un indice de réactivité qui consiste à calculer l'énergie de polarisation sur chaque atome.

Celui-ci permet de distinguer entre les différentes attaques : électrophile, nucléophile et radicalaire en prévoyant la réactivité de l'atome pour chacune d'elles.

De façon très brève, cela consiste à isoler l'atome concerné par l'attaque avec 0,1, ou 2 électrons selon qu'il s'agisse d'une réaction nucléophile, radicalaire ou électrophile, et ensuite on fait

la résolution des équations séculaires. Par différence on déduit l'énergie de localisation qui donne une approche de la mesure de la réactivité de l'atome.

IX- LA METHODE DE HUCKEL OMEGA

L'introduction de cette technique dite Oméga a été faite pour remédier à quelques lacunes observées au niveau de la méthode du Huckel simple sans changer le principe de base de sa théorie. Les auteurs de cette méthode, Wheland et Ma, ont essayé d'apporter des modifications appropriées notamment au niveau de la prise en compte de l'électronégativité des atomes. Pour ce faire ils proposent une modification des paramètres et de la façon suivante :

$$\alpha_p = \alpha_p^0 + (n_p - q_p) \omega \beta_{CC} \quad (33)$$

où α_p^0 est le paramètre adopté au niveau du Huckel simple.

n_p : nombre d'électrons de l'atome avec lequel il contribue au système π ($n_p = 1$ pour l'atome de carbone).

q_p : Charge de l'atome p, calculée au niveau de la méthode de Huckel.

ω : paramètre sans dimension choisi de manière à donner un meilleur accord avec l'expérience.

Streitwiser a été l'un des principaux utilisateurs de la méthode. Il a fait un certain nombre de mises au point et signale qu'elle donne de bons résultats pour le calcul du moment dipolaire et l'énergie des carbocations.

Les valeurs de ω sont dispersées entre 0,33 et 1,8 mais la valeur la plus fréquemment utilisée est 1.4.

La procédure du calcul consiste à partir d'un calcul Huckel simple, qui permet le calcul de la charge q_p^0 d'introduire la correction au niveau du paramètre α_p selon la formule ci-dessous et de recommencer le calcul à nouveau de q_p par itérations successives jusqu'à l'auto-cohérence des charges, c'est à dire que : $q_p^{n+1} \simeq q_p^n$

Comme le souligne Streitwiser, on introduit ainsi un certain aspect de la répulsion entre les électrons.

La méthode a ensuite été généralisée dans deux directions complémentaires, d'une part par la prise en considération des charges nettes apparaissant sur les atomes voisins et ensuite en étendant la méthode aux hétéroatomes.

On propose alors comme paramétrisation :

$$\alpha_p = \alpha_p^0 \left[(n_p - q_p)\omega + \sum_{qadjp} (n_q - q_q)\omega' + \sum_{radjq} (n_r - q_r)\omega'' \right] \beta \quad (34)$$

avec

$$\alpha_p^0 = \alpha + \delta_p \beta$$

si on pose : $Q_p = n_p - q_p$ appelée charge nette.

$$\alpha_p = \alpha_p^0 + \left[Q_p \omega + \sum_{qadjp} Q_q \omega' \right] \beta$$

et pour les hétéroatomes on a :

$$\alpha_p = \alpha + \left[\delta_p + Q_p \omega + \sum_{qadjp} Q_q \omega' + \sum_{radjq} Q_r \omega'' \right] \beta$$

A travers cette formulation on constate que la méthode essaye de tenir compte des effets de la charge nette des atomes voisins et subvoisins.

On prend généralement :

$$\omega' = \frac{\omega}{1,5}, \omega'' = \frac{\omega}{2,2}$$

De la même façon le paramètre β est modifié comme suit :

$$\beta_{pq} = \beta_{pq}^0 + \omega \left(P_{pq} - \frac{2Q_p Q_q}{P_{pq}} \right) \beta \quad (35)$$

Cette nouvelle formulation de la méthode de Huckel, dite Huckel Oméga permet d'apporter des améliorations aux charges des atomes et aux indices de liaison

Exemple : $C_1 \text{---} C_2 \text{---} C_3 \text{---} O_4$

Calcul Huckel simple :

$$\begin{array}{ll} q_1 = 0,941 & P_{12} = 0,968 \\ q_2 = 1,016 & P_{23} = 0,23 \\ q_3 = 0,673 & P_{34} = 0,9 \\ q_4 = 369 & \end{array}$$

Calcul Huckel Oméga :

$$\begin{array}{ll} q_1 = 0,925 & P_{12} = 0,968 \\ q_2 = 0,999 & P_{23} = 0,328 \\ q_3 = 0,738 & P_{34} = 0,89 \\ q_4 = 1,337 & \end{array}$$

Il y a une légère modification des résultats liée évidemment à la nature de la molécule et à la différence d'électronégativité des atomes.