

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique

Université Akli Mohand Oulhadj - Bouira -

X•⓪V•EX •KllE C:K:IA :llK•Z - X:⓪EO÷t -



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة أكلي محمد أوحاج
- البويرة -

Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées

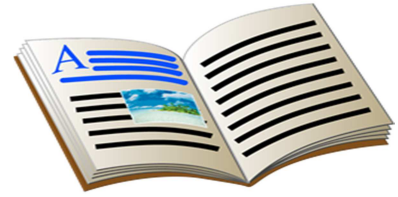
كلية العلوم والعلوم التطبيقية

Département de chimie.

Polycopié de cours

En: Chimie

Niveau: Licence



Théorie des orbitales moléculaires: théorie qualitative et théorie quantitative

Par IKHLEF Djamila

Année :2022/2023.

Préface

Ce polycopié de cours est dédié particulièrement aux étudiants de chimie (3^{ème} année licence chimie fondamentale et niveau master chimie des matériaux) de l'université Akli Mohand Oulhadj de Bouira ; il s'appuie sur les connaissances acquises en première année SM et en deuxième année chimie. Il pourra être utile aux étudiants et aux enseignants de filière chimie des cycles licence et Master.

La théorie des orbitales moléculaires présente un outil très importants aux chimistes organicien pour étudier la réactivité chimique et les propriétés spectroscopiques des molécules. Les résultats de la théorie des OM, présentés à l'aide de diagrammes orbitalaires, sont largement suffisants pour reproduire les résultats de calculs très poussés, à savoir, les calculs DFT.

Ce cours est organisé en quatre chapitres:

Chapitre 1: Notions de base

Chapitre 2: Théorie des OM: méthode qualitative (méthode des fragments)

Chapitre 3: Théorie des OM: méthode quantitative (méthode de huckel simple)

Chapitre 4: Méthode de Huckel étendue et théorie des orbitales moléculaires frontières.

Prérequis

- Configuration électronique, liaison chimique, structure de Lewis, géométrie moléculaire (théorie d'hybridation...)
- Chimie quantique: méthode de perturbation, méthodes des variations
- Théorie des groupes et symétrie moléculaire.

Chapitre I

Approximations de base

I. Introduction

La chimie quantique consiste en l'utilisation de méthodes basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Où

E : est l'énergie totale du système

\hat{H} : Est l'opérateur hamiltonien correspondant à cette énergie

Ψ : est la fonction d'onde totale du système, fonction des coordonnées des noyaux et des électrons qui contient toutes les informations qu'on peut obtenir sur un système.

C'est une équation aux valeurs propres où les valeurs propres de \hat{H} sont les observables du système et les fonctions d'onde correspondantes sont les fonctions propres associées. Elles sont supposées contenir toute l'information concernant le système. La donnée de la fonction d'onde totale nous permet d'accéder à divers descripteurs quantiques électroniques, énergétiques et géométriques. La détermination des conformations moléculaires, de leurs stabilités relatives, des spectres de vibration, des moments dipolaires et quadripolaires ; des spectres électroniques ainsi que des indices statiques et dynamiques de la réactivité nous permettent de décrire les états stationnaires et de transition ; de proposer et de modéliser des chemins de réaction.

II. Etude quantique de systèmes poly-électroniques

Exemple : l'atome d'hélium (He)

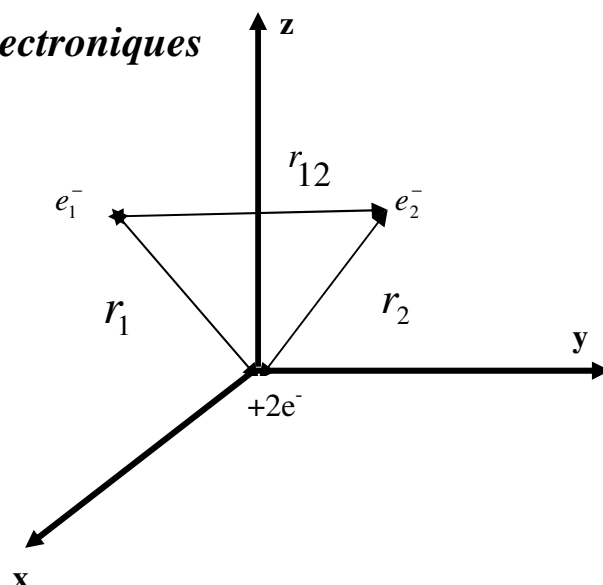
$$\hat{H}(1,2) = -\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) + \hat{V}$$

$$\hat{H}(1,2) = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1}_{T_1} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2}_{T_2} - \underbrace{\frac{2e^2}{r_1}}_{V(1)} - \underbrace{\frac{2e^2}{r_2}}_{V(2)} + \underbrace{\frac{e^2}{r_{12}}}_{G(1,2)}$$

T (1) : Opérateur énergie cinétique de l'électron 1.

T (2) : Opérateur énergie cinétique de l'électron 2.

V (1) : Attraction entre l'électron 1 et le noyau.



V (1) : Attraction entre l'électron 2 et le noyau.

G (1,2) : Terme de répulsion électron- électron.

On peut écrire $\hat{H}(1,2)$ sous forme générale : $\hat{H}(1,2) = \hat{H}(1) + \hat{H}(2) + G(1,2)$

$\hat{H}(1)$: opérateur hamiltonien qui décrit l'électron 1 seul dans l'atome

$\hat{H}(2)$: opérateur hamiltonien qui décrit l'électron 2 seul dans l'atome

II.1 Résolution de l'équation de Schrödinger

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

Le terme G (1,2) nous empêche d'appliquer la méthode de séparation de variables.

La résolution rigoureuse de cette équation est impossible, on a recours à des solutions approchées.

Pour un système moléculaire à n électrons et N noyaux, l'hamiltonien \hat{H} s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \sum_{i=1}^n \sum_{l=1}^N \frac{Z_l e^2}{r_{il}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_k^N \sum_{l \neq k}^N \frac{Z_k Z_l e^2}{R_{kl}} \quad (2)$$

Δ_i est l'opérateur Laplacien relatif à l'électron i tel que $\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \Delta_i ; \quad V_{eN} = \sum_i^n \sum_l^N \frac{Z_l e^2}{r_{il}} ; \quad V_{ee} = \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{r_{ij}} ; \quad \hat{V}_{NN} = \sum_k^N \sum_{l \neq k}^N \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}}$$

Où \hat{T} représente l'opérateur énergie cinétique des électrons, V est le potentiel d'interaction de tous les électrons i par les noyaux l et V_{ee} exprime la répulsion entre les électrons i et j.

Si l'on veut isoler l'opérateur monoélectronique et multicentrique total auquel est soumis l'électron on pourra définir un hamiltonien h^c tel que :

$$h_i^c = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_l^N \frac{Z_l e^2}{r_{il}} \quad (3)$$

h_i^c est l'hamiltonien mono électronique de cœur qui décrit l'interaction entre l'électron i et les N noyaux du système.

La séparation de variable s'avère impossible quel que soit le système de coordonnées choisi. De même qu'il n'était pas possible de résoudre exactement l'équation de Schrödinger pour un atome polyélectronique, il est impossible de trouver une expression analytique de la fonction d'onde électronique dès que la molécule étudiée a plus d'un électron. Dans cette

équation complète de Schrödinger indépendante du temps et non relativiste, il est indispensable de faire

diverses simplifications que nous examinons ci-dessous sans altérer la généralité de cette formule.

II.2 Approximation de Born Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer ont proposé de simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde Ψ . Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus vite que les noyaux du fait de leur masse beaucoup plus faible (environ 2000 fois moindre de celle du proton), l'énergie cinétique des noyaux peut alors être négligée. Par conséquent, Born et Oppenheimer considèrent les noyaux comme fixes.

L'Hamiltonien H du système peut alors s'écrire :

$$\hat{H} = \sum_i [h_i^c + \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{r_{ij}}] + V_{NN} \quad (4)$$

Si l'on fait apparaître un opérateur électronique \hat{H}_e de la forme :

$$\hat{H}_e = h_i^c + \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \rightarrow \hat{H} = \hat{H}_e + \hat{V}_{NN} \quad (5)$$

\hat{H}_e est l'opérateur électronique pour lequel on veut déterminer la fonction d'onde Ψ_e , V_{NN} est le potentiel d'interaction noyau – noyau, considéré comme constante et R_{kl} la distance séparant les deux noyaux k et l de charge Z_k et Z_l .

II.3 Approximation mono électroniques (orbitale)

II.3.1 Les Orbitales Moléculaires et le modèle de Hartree

Consiste à négliger les répulsions électron-électron et ne considérer que les interactions électrons-noyau. En d'autres termes, tout se fait comme si chaque électron est indépendant et se trouve seul dans un atome hydrogénoïde. L'hamiltonien du système est donc la somme des hamiltoniens monoélectroniques $G(1,2) = 0 \Rightarrow \hat{H}(1,2) = \hat{H}(1) + \hat{H}(2)$

La fonction d'onde totale pourra s'écrire sous la forme d'un produit de n orbitales d'espace monoélectroniques $\Phi_i(r_{qi})$. L'équation de Schrödinger à n électrons se sépare alors

en n équations mono électroniques : c'est le modèle de Hartree. La fonction de Hartree Ψ (1,2,..., n) s'écrit alors :

$$\Psi(1, 2, 3, \dots, n) = \Phi_1(1) \cdot \Phi_2(2) \cdot \Phi_3(3) \dots \Phi_n(n) \dots \dots \dots (6)$$

Application à la molécule H₂

$$G(1,2) = 0 \Rightarrow \hat{H}(1,2) = \hat{h}(1) + \hat{h}(2)$$

$$\Rightarrow [\hat{h}(1) + \hat{h}(2)] \times \Psi^0(1,2) = E(1,2) \times \Psi^0(1,2) \dots \dots \dots (7)$$

comme r₁ et r₂ sont independants, on peut resoudre cette equation par séparation de variables :

$$\Psi^0(1,2) = \Psi^0(1) \times \Psi^0(2)$$

$$(7) \Rightarrow [h(1) + h(2)] \Psi(1) \times \Psi(2) = E(1,2) \Psi(1) \times \Psi(2)$$

$$\Rightarrow \Psi(2)h(1)\Psi(1) + \Psi(1)h(2)\Psi(2) = E(1,2)\Psi(1)\Psi(2)$$

$$\Rightarrow \frac{h(1)\Psi(1)}{\Psi(1)} + \frac{h(2)\Psi(2)}{\Psi(2)} = E(1,2) \quad \text{avec } E(1,2) = E(1) + E(2)$$

les électrons (1) et (2) sont independants, la technique de séparation de variables devient possible.

$$\left. \begin{aligned} \frac{h(1)\Psi(1)}{\Psi(1)} = E(1) \Rightarrow h(1)\Psi(1) = E(1)\Psi(1) \\ \frac{h(2)\Psi(2)}{\Psi(2)} = E(2) \Rightarrow h(2)\Psi(2) = E(2)\Psi(2) \end{aligned} \right\} \text{équivalentes aux équations obtenues pour les hydrogénéoïdes.}$$

$$\left\{ \begin{aligned} \hat{h}(1) &= \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_1 + \hat{V}_1 \\ \hat{h}(2) &= \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_2 + \hat{V}_2 \end{aligned} \right.$$

Dans cette approximation, la fonction d'onde totale du système est obtenue en supposant que chaque électron est seul dans sa propre orbitale.

$$\left. \begin{array}{l} \Psi(1,2) = \phi(1) \times \phi(2) \\ E(1,2) = E_1 + E_2 \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \hat{H}\phi(1) = E_1\phi(1) \\ \hat{H}\phi(2) = \phi(2)E_2 \end{array} \right.$$

Cette approximation, qui permet une résolution exacte de l'équation de Schrödinger, ne satisfait pas au principe de Paüli. En effet, pour qu'une fonction d'onde poly électronique soit physiquement acceptable il faut qu'elle possède la propriété d'antisymétrie par rapport à l'échange de deux électrons ; elle doit obligatoirement changer de signe lors de la permutation de la position de deux électrons quelconque dans l'espace.

II.3.2 La méthode de Hartree-Fock

Pour satisfaire à cette condition physique, Fock et Slater ont proposé d'écrire la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant construit sur la base de n spinorbitales (SO): c'est le «déterminant de Slater». La prise en compte de la fonction de spin (α ou β) implique que chaque OM doit être fonction des coordonnées d'espace mais aussi de spin; le déterminant de Slater donne alors toutes les possibilités de saturer les orbitales par deux électrons permettant à chacun d'eux d'occuper n'importe quelle orbitale pour former la fonction d'onde totale.

$$\Psi_{elec} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(1)\alpha(1) & \Phi_1(1)\beta(1) & \dots & \Phi_n(1)\alpha(1)\Phi_n(1)\beta(1) \\ \Phi_1(2)\alpha(2) & \Phi_2(2)\beta(2) & \dots & \Phi_n(2)\alpha(2)\Phi_n(2)\beta(2) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \Phi_1(n)\alpha(n)\Phi_1(n)\beta_n & \dots & \dots & \Phi_n(n)\alpha(n)\Phi_n(n)\beta(n) \end{vmatrix} \quad (8)$$

$\frac{1}{\sqrt{n!}}$ est le facteur de normalisation.

La fonction d'onde électronique $\Phi(\mathbf{r}, \sigma)$ est donc une SO composée d'une partie d'espace $\chi(\mathbf{r})$ et d'une partie de spin $\sigma(\mathbf{s})$ et s'écrit : $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = \chi(\mathbf{r}) \cdot \sigma(\mathbf{s})$ où \mathbf{r} et \mathbf{s} sont les coordonnées d'espace et de spin respectivement et $\sigma(\mathbf{s})$ la fonction de spin (α ou β).

Chaque ligne du déterminant est formée par toutes les assignations possibles de l'électron i dans toutes les combinaisons des SO. Echanger deux électrons correspond à

permuter deux lignes et donc à changer le signe du déterminant. Le pré facteur est nécessaire pour respecter la condition de normalisation.

Cette approximation correspond physiquement à un modèle de particules indépendantes et ne tient pas en compte la corrélation électronique.

- Règle de construction du déterminant de Slater

Dans la première ligne on écrit toutes les spinorbitales pouvant être prise par l'électron.

On répète la même chose pour les électrons 2, 3, 4...n sur les lignes 2, 3, 4...n

Exemple : H₂ $\varphi_1 = 1s$

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_1(1)\beta(1) \\ \varphi_1(2)\alpha(2) & \varphi_1(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2!}} (\varphi_1(1)\alpha(1) \times \varphi_1(2)\beta(2) - \varphi_1(1)\beta(1) \times \varphi_1(2)\alpha(2))$$

$$\Psi(2,1) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(2)\alpha(2) & \varphi_1(2)\beta(2) \\ \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_1(1)\beta(1) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2!}} (\varphi_1(1)\beta(1) \times \varphi_1(2)\alpha(2) - \varphi_1(1)\alpha(1)\varphi_1(2)\beta(2)) = -\Psi(1,2)$$

A l'état fondamental

$$n_1 = 1 \Rightarrow \ell_1 = m_1 = 0, n_2 = 1 \Rightarrow \ell_2 = m_2 = 0$$

$$\Psi(1,2) = \phi_{100}(r_1, \theta_1, \varphi_1) \times \phi_{100}(r_2, \theta_2, \varphi_2)$$

$$\phi_{100}(r_1, \theta_1, \varphi_1) = \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^2} \right)^{1/2} e^{-\frac{Z.r_1}{a_0}} = \left(\frac{8}{\pi a_0^2} \right)^{1/2} e^{-\frac{4.r_1}{a_0}} = 1s(1)$$

$$\phi_{100}(r_2, \theta_2, \varphi_2) = \left(\frac{2^3}{\pi a_0^2} \right)^{1/2} e^{-\frac{Z.r_2}{a_0}} = \left(\frac{8}{\pi a_0^2} \right)^{1/2} e^{-\frac{2.r_2}{a_0}} = 1s(2)$$

$$\Psi(1,2) = 1s \times 1s$$

$$E_{n_1 n_2}(1,2) = E_1 + E_2 = 2Z^2 E_H = 2.4.(-13,6) = E_{11}(1,2) = -108,8eV = 4u.a \text{ (unité atomique)}$$

$$1u.a \rightarrow 27,2eV = \text{Hartree} \Rightarrow E_{11}(1,2) = -4u.a$$

$$E_{\text{exp}} = -2,91u.a$$

$$\text{précision: } \frac{\Delta E}{E_{\text{exp}}} = \frac{|E_{\text{théo}} - E_{\text{exp}}|}{E_{\text{exp}}} \times 100 = 37,93\%$$

Mauvais résultat \Rightarrow on ne peut pas négliger la répulsion électronique

II.4 Théorie L.C. A.O.

Ces orbitales moléculaires seront prises a priori sous la forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (C.L.O.A. ou en anglais LCAO). Ici encore, comme on ne sait pas calculer de manière exacte les orbitales moléculaires, on part des seules orbitales connues, celles de l'atome d'hydrogène. Une fonction d'onde moléculaire globale Ψ doit donc

ressembler à un « mélange » de toutes les orbitales $\psi = \sum_{i=1}^n c_{ik} \phi_i$

Les Ψ peuvent être considérés comme des vecteurs d'un espace dont l'ensemble des n orbitales atomiques utilisées constitue la base. Cette base est choisie en fonction de la qualité du calcul souhaitée. Si l'on recherche un haut degré d'approximation, cette base sera constituée de l'ensemble des OA, incluant donc tous les électrons, et on pourra même utiliser plusieurs fonctions pour chaque OA.

Cependant, comme les orbitales atomiques « profondes » sont relativement peu modifiées dans la molécule, on se limitera ici aux orbitales des couches de valence, au nombre de 4 par atome du groupe principal (C, N, O, S, P etc.) et 1 par hydrogène. Ainsi, la base d'OA est de dimension 6 pour H_2O , de dimension 12 pour l'éthylène. Cette approximation est utilisée dans la méthode de Hückel généralisée, qui sera examinée au chapitre 2.

II.5 Méthode de perturbation

$G(1,2)$ est retenu comme une perturbation $\Rightarrow \hat{H}^1 = G(1,2)$

$$E_1 = E_{11}^0 + E_{11}^1$$

$E_{11}^1 = \langle \Psi_1^0 | \hat{H}^1 | \Psi_1^0 \rangle$ c'est la correction de l'énergie à l'ordre 1.

On considère un système A-B.

La solution de l'équation de Schrödinger pour A et B à l'infini est connue (système de référence).

$$\left. \begin{array}{l} A \rightarrow \Psi_A^0 \\ B \rightarrow \Psi_B^0 \end{array} \right\} \text{et l'opérateur } \hat{H}^0$$

On considère maintenant une liaison entre A et B, une perturbation qui peut être décrite par un opérateur \hat{H}^1 .

$$\text{Donc } \hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}^1$$

\hat{H}^1 est un opérateur de perturbation (jamais explicite)

Les OM du système AB sont exprimées comme combinaison linéaire des OM (ou OA) de A et B :

$$\Psi_i = \sum_{ij} C_{ij} \Psi_j$$

$$\Psi_i = \Psi_i^0 + \Psi_i' + \Psi_i'' + \Psi_i''' + \dots$$

$$E_i = E_i^0 + E_i' + E_i'' + E_i''' + \dots$$

suite de convergence (série de Taylor impliquant plusieurs ordres de perturbations)

Résolution de l'équation d'ordre 1

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \rightarrow (\hat{H}^0 + \hat{H}^1) \times (\psi^0 + \psi^1) = (E^0 + E^1) \times (\psi^0 + \psi^1)$$

$$\Rightarrow \hat{H}^0 \psi^0 + \hat{H}^1 \psi^1 + \hat{H}^0 \psi^1 + \hat{H}^1 \psi^0 = E^0 \psi^0 + E^1 \psi^1 + E^0 \psi^1 + E^1 \psi^0$$

$$\Rightarrow E^0 \psi^0 + E^1 \psi^1 + \hat{H}^0 \psi^1 + \hat{H}^1 \psi^0 = E^0 \psi^0 + E^1 \psi^1 + E^0 \psi^1 + E^1 \psi^0$$

$$\Rightarrow \hat{H}^0 \Psi^1 + \hat{H}^1 \Psi^0 = E^0 \Psi^1 + E^1 \Psi^0$$

$$\langle \Psi_k^0 | \hat{H}^0 | \Psi_k^1 \rangle + \langle \Psi_k^0 | \hat{H}^1 | \Psi_k^0 \rangle = E_k^0 \langle \Psi_k^0 | \Psi_k^1 \rangle + E_k^1 \underbrace{\langle \Psi_k^0 | \Psi_k^0 \rangle}_{=1} \dots \dots \dots (9)$$

Ψ_k^1 est inconnue et \hat{H}^0 est hermitique \rightarrow on ne peut pas appliquer \hat{H}^0 à une fonction inconnue (Ψ_k^1).

donc on a : $\langle \Psi_k^0 | \hat{H}^0 | \Psi_k^1 \rangle = \left\langle \underbrace{\hat{H}^0 \Psi_k^0}_{=E_k^0 \Psi_k^0} \middle| \Psi_k^1 \right\rangle = E_k^0 \langle \Psi_k^0 | \Psi_k^1 \rangle$

on remplace dans l'équation (*) on aura : $E_k^0 \langle \Psi_k^0 | \Psi_k^1 \rangle + \langle \Psi_k^0 | \hat{H}^1 | \Psi_k^0 \rangle = E_k^0 \langle \Psi_k^0 | \Psi_k^1 \rangle + E_k^1$

$$E_k^1 = \langle \Psi_k^0 | \hat{H}^1 | \Psi_k^0 \rangle$$

C'est la correction de l'énergie au premier ordre.

L'énergie totale obtenue au premier ordre est la somme

$$E_{totale} = E_k^0 + E_k^1$$

II.6 Méthode des variations

On considère deux orbitales atomiques ϕ_1 et ϕ_2 appartenant respectivement aux deux atomes 1 et 2. L'orbitale moléculaire est de la forme $\Psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2$

c_1 et c_2 sont les paramètres de variations déterminés par minimisation de l'énergie E dont l'expression est donnée par :

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \Rightarrow \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - E \langle \Psi | \Psi \rangle = 0$$

E est l'énergie moyenne d'un électron décrit par la fonction Ψ .

Selon la méthode des variations : $\frac{\partial E}{\partial c_1} = \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0$

$$\frac{\partial}{\partial c_1} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - \frac{\partial E}{\partial c_1} \langle \Psi | \Psi \rangle - E \frac{\partial}{\partial c_1} \langle \Psi | \Psi \rangle = 0$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial c_1} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - E \frac{\partial}{\partial c_1} \langle \Psi | \Psi \rangle = 0 \quad (E \text{ constante})$$

On remplaçant Ψ par son expression $\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$

$$*\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle c_1\phi_1 + c_2\phi_2 | \hat{H} | c_1\phi_1 + c_2\phi_2 \rangle$$

\hat{H} est hermitique, E et ϕ sont des réelles

$$*\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = c_1^2 \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_1 \rangle + c_2^2 \langle \phi_2 | \hat{H} | \phi_2 \rangle + 2c_1c_2 \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_2 \rangle$$

$$*\langle \Psi | \Psi \rangle = \langle c_1\phi_1 + c_2\phi_2 | c_1\phi_1 + c_2\phi_2 \rangle = c_1^2 \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle + c_2^2 \langle \phi_2 | \phi_2 \rangle + 2c_1c_2 \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle$$

H_{ij} : est l'intégrale du type $\langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle$ appelée intégrale d'échange.

H_{ii} : Intégrale coulombienne = l'énergie nécessaire pour arracher un électron d'un atome, elle est donc directement liée à l'électronégativité.

S_{ij} : est l'intégrale du type $\langle \phi_i | \phi_j \rangle$ appelée intégrale de recouvrement.

\hat{H} est hermétique, donc $H_{12}=H_{21}$

$S_{12}=S_{21}$ (avec des fonctions atomiques réelles), en outre $S_{ii}=S_{jj}=1$

$$*\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = c_1^2 H_{11} + c_2^2 H_{22} + 2c_1c_2 H_{12}$$

$$*\langle \Psi | \Psi \rangle = c_1^2 S_{11} + c_2^2 S_{22} + 2c_1c_2 S_{12} = c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2 S_{12}$$

La dérivation selon l'équation $\frac{\partial}{\partial c_1} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - E \frac{\partial}{\partial c_1} \langle \Psi | \Psi \rangle = 0$ donne alors :

$$2c_1 H_{11} + 2c_2 H_{12} - E(2c_1 + 2c_2 S_{12}) = 0$$

$$\text{Soit : } 2c_1(H_{11} - E) + 2c_2(H_{12} - ES_{12}) = 0$$

$$\text{Donc : } \mathbf{c_1(H_{11} - E) + c_2(H_{12} - ES_{12}) = 0}$$

La dérivation par rapport à C_2 donne :

$$2c_2H_{22}+2c_1H_{12}-E(2c_2+2c_1S_{12})=0$$

$$2c_1(H_{12}-ES_{12})+2c_2(H_{22}-E)=0$$

$$c_1(H_{12}-ES_{12})+c_2(H_{22}-E)=0$$

On aura un système de deux équations permettant le calcul de c_1 et c_2 .

$$\begin{cases} c_1(H_{11}-E)+c_2(H_{12}-ES_{12})=0 \\ c_1(H_{12}-ES_{12})+c_2(H_{22}-E)=0 \end{cases} \quad \text{Système 1}$$

La solution évidente de ce système homogène, à deux équations et à deux inconnus, est $C_1=C_2=0$, cette solution correspond à $\Psi = 0$, or $\Psi \neq 0$.

La condition physique du problème c'est que le déterminant =0.

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{12}-ES_{12} \\ H_{12}-ES_{12} & H_{22}-E \end{vmatrix} = 0$$

On aura une équation de second degré en E dont les solutions sont E_1 et E_2 .

$$\left. \begin{array}{l} H_{11} = H_{22} = \alpha \\ H_{12} = H_{21} = \beta \end{array} \right\} \Rightarrow (\alpha - E)^2 - (\beta - ES_{12})^2 = 0$$

$$\Rightarrow (\alpha - E) = \pm(\beta - ES_{12})$$

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}} = \frac{\alpha + \beta}{1 + S_{12}} \\ E_2 &= \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}} = \frac{\alpha - \beta}{1 - S_{12}} \end{aligned}$$

Remplaçons E_1 dans le **système 1** on obtient une première solution C_{11} et C_{21} , donc une fonction d'onde Ψ_1 . On reporte ensuite E_2 dans le **système 1**, on obtient une deuxième solution c_{12} et c_{22} et une fonction Ψ_2 d'énergie E_2 .

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{12})}}(\varphi_1 + \varphi_2) \text{ orbitale liante}$$
$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{12})}}(\varphi_1 - \varphi_2) \text{ orbitale antiliante}$$

Ces résultats se généralisent à un système comportant n orbitales atomiques.

$$\sum c_i(H_{ij} - ES_{ij}) = 0$$

Pour satisfaire aux conditions physiques et avoir des solutions non nulles, il faut que le déterminant associé soit nul.

$$|H_{ij} - ES_{ij}| = 0$$

NB : n Orbitales atomiques, génèrent n OM et n niveaux d'énergies.

Chapitre II

Structure électronique des molécules :

Approche qualitative

II.1 Methode des orbitales de fragments

- Cette approche est basée sur l'approximation de la perturbation; elle consiste à décomposer une molécule complexe en deux parties simples (fragments) dont les OM sont connues. On reconstitue alors les OM de la molécule complexe en faisant interagir les orbitales de fragments dont le recouvrement est différent de zéro (mêmes propriétés de symétrie).
- La prise en compte des propriétés de symétrie des OM apporte une simplification considérable pour la détermination des OM et permet de réduire des problèmes complexes à une série d'interactions 2 à 2 d'orbitales de fragments. Les éléments de symétrie de la molécule que l'on veut construire vont donc jouer un rôle déterminant car ils vont nous aider à simplifier le problème.
- Pour construire de manière qualitative un diagramme d'OM, On identifie les orbitales de valence de chaque atome : {2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z} pour les atomes de la seconde ligne.
 - On positionne les OA en énergie en tenant compte de l'électronégativité des atomes : B < C < N < O < F.
 - On identifie les OA présentant un recouvrement non nul entre elles.
 - Dans le cas des interactions impliquant plus de deux OA, on favorise une interaction d'ordre zéro entre les OA les plus proches en énergie. On procède ensuite en incorporant les contributions d'autres OA de base à des ordres supérieurs de perturbation.

II.2 Interaction de deux orbitales atomiques identiques (dégradées) :**Molécules diatomiques homonucléaires.****II.2.1 Molécule H₂**

$$E_1^0 = E_2^0 = -13.6 \text{ eV}$$

$$\Delta E = |E_1^0 - E_2^0| = 0$$

Approche qualitative

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}} = \frac{\alpha + \beta}{1 + S_{12}} \\ E_2 &= \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}} = \frac{\alpha - \beta}{1 - S_{12}} \end{aligned} \right\} \alpha \text{ et } \beta \text{ sont } < 0 \quad E_1 < E_2.$$

On remarque aussi que $E_1 > E^0$ (énergie de l'atome isolé $\approx \alpha$), ceci confirme que le système est stabilisé en énergie par rapport aux atomes isolés, ce qui paraît logique pour justifier la formation de la molécule A_2 .

On pose

$\Delta E^+ = E^0 - E_1 = \alpha - E_1$ qui correspond à la stabilisation de E_1 par rapport à l'énergie de l'atome isolé (α).

$\Delta E^- = E_2 - E^0 = E_2 - \alpha$ qui représente la déstabilisation de E_2 par rapport à α .

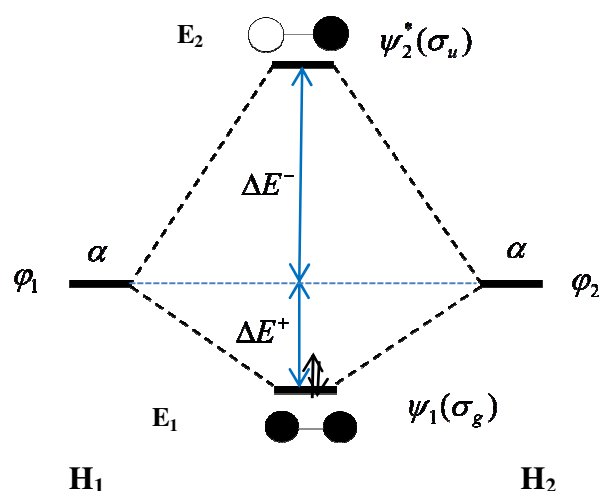
$$\Delta E^+ = \frac{\alpha S - \beta}{1 + S}$$

$$\Delta E^- = \frac{\alpha S - \beta}{1 - S}$$

ΔE^+ et ΔE^- sont des valeurs positives, $\alpha S - \beta > 0$ car les termes $(1-S)$ et $(1+S)$ sont toujours positifs ($0 < S \leq 1$) et $\frac{1}{1+S} \leq \frac{1}{1-S}$. On voit clairement que ΔE^- est supérieur à ΔE^+ . donc la déstabilisation est plus importante que la stabilisation.

- Pour le remplissage électronique, chaque atome H fournit un électron. On placera donc les deux électrons dans l'OM Ψ_1 (règle de Pauli) ce qui correspond à l'état fondamental.

Approche qualitative

Figure 2.1: Diagramme d'interaction de la molécule H_2

- ❖ L'indice « g » signifie la symétrie par inversion par rapport au point central de la molécule.
- ❖ L'indice « u » signifie l'antisymétrie par inversion par rapport au point central de la molécule.

La déstabilisation est plus importante que la stabilisation $|\Delta E^-| > |\Delta E^+|$

- La combinaison de deux OA génère deux OM, une OM liante, une OM antiliante.

Interaction à deux électrons.

- L'interaction stabilise chaque électron de ΔE^+ , la stabilisation est de $2 \times \Delta E^+$ (2 électrons dans Ψ_1).
- Pour 4 électrons, 2 e^- stabilisés par $2 \times \Delta E^+$ et les deux autres électrons sont déstabilisés par $2 \times \Delta E^-$.

La déstabilisation vient de la différence entre ΔE^+ et ΔE^- (système instable)

L'effet stérique est le résultat d'une déstabilisation entre deux orbitales à 4 électrons.

- La stabilisation électronique due à l'interaction entre deux orbitales identiques est proportionnelle à leur recouvrement. Plus le recouvrement est grand, plus la stabilisation est importante.

Ordre de liaisons (OL)

Est le nombre de liaisons établies entre les deux atomes. Plus l'ordre de liaison est élevé plus la liaison est stable. Si l'ordre de liaison est nul, la molécule n'existe pas

$$OL = \frac{1}{2}(\text{nombre d'e}^- \text{liants} - \text{nombre d'e}^- \text{antiliants})$$

Pour la molécule H_2 , $OL=1$

Pour l'ion moléculaire H_2^+ , la liaison est assurée par un seul électron. $OL=1/2$

Pour un système dégénéré, l'interaction ne dépend que du recouvrement.

- La molécule He_2 à la configuration électronique $(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2$. Elle possède deux électrons liants et deux électrons antiliants qui ne forment aucune liaison.

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

He₂: Prototype montrant que l'interaction mettant en jeu 2 OA et 4 électrons mène à une déstabilisation du système complet: interaction déstabilisante à 4 électrons. En effet, la molécule He_2 (4 électrons) est instable et n'a jamais été observée dans son état fondamental.

- L'ion He_2^+ est modérément stable.

$$He_2^+ : OL = \frac{1}{2}(2 - 1) = \frac{1}{2}$$

- Si un électron de l'OM $\sigma^* 1s$ est excité pour atteindre l'orbitale $\sigma 2s$, par exemple, la molécule He_2 présentera trois électrons liants et un antilient ($OL = \frac{1}{2}(3 - 1) = 1$)

Certains états excités de He_2 sont stables et ont été observés par spectroscopie.

Approche qualitative

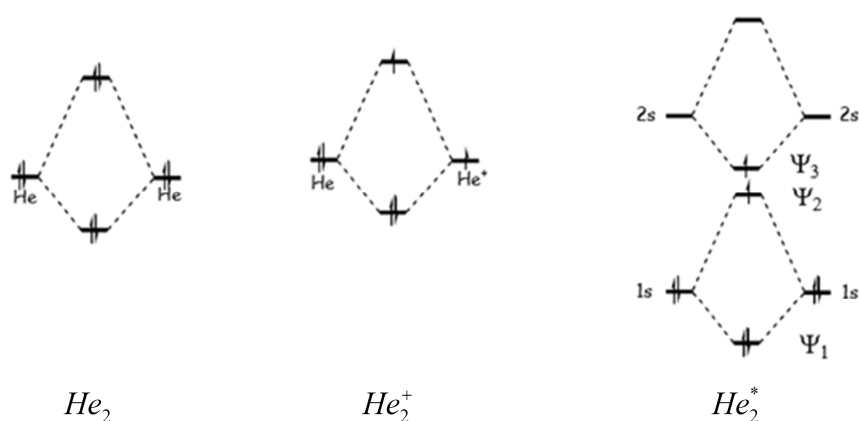


Figure 2.2: Diagramme d'interaction de He_2 , He_2^+ et de He_2^*

II.2.2 Molécules de type A_2

A: atome appartenant à la deuxième période de la classification périodique des éléments.

Par symétrie, on peut combiner les deux orbitales 2s pour former deux OM σ_s et σ_s^* . De même, l'interaction des deux orbitales $2p_z$ conduit à la formation de deux nouvelles OM notées σ_z et σ_z^* . D'une façon identique, la combinaison des OA $2p_y$ conduit à la formation de deux OM π_y et π_y^* et il en sera de même pour les OA $2p_x$. Les deux OM π_x et π_y auront la même énergie et seront donc dégénérées.

- ❖ Le recouvrement axial (recouvrement des deux orbitales atomiques $2p_z$) est plus fort que le recouvrement latéral (recouvrement p_x - p_x et p_y - p_y), donc l'écart d'énergie entre les niveaux π et π^* sera plus faible que l'écart d'énergie entre les deux niveaux σ_z et σ_z^* . Les deux OM π seront donc plus hautes en énergie que l'OM σ_z .
- ❖ Les deux orbitales 2s peuvent interagir pour former deux orbitales moléculaires notées σ_s et σ_s^* . Les recouvrements entre les OA $2p_x/2p_y$, $2p_x/2p_z$, $2p_y/2p_z$, $2p_x/2s$ et $2p_y/2s$, sont nuls car ces OA sont orthogonales entre elles (OA de symétries différentes par rapport à un plan contenant l'axe de la liaison F-F). Toutefois, le recouvrement est non nul entre deux OA de même symétrie par rapport à tout plan contenant l'axe de la liaison. Ainsi, deux orbitales $2p_y$ ont un recouvrement latéral non nul, elles peuvent

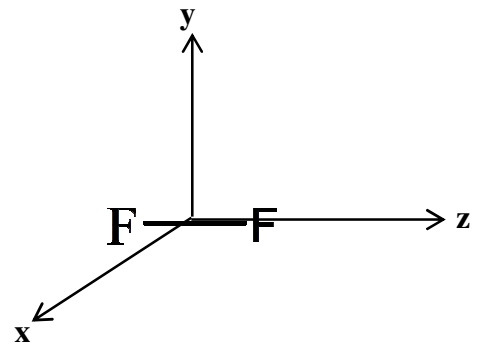
Approche qualitative

interagir ensemble pour former deux orbitales moléculaires de type π_y et π_y^* . De même, la combinaison des 2 OA $2p_x$ va donner 2 OM notées π_x et π_x^* .

- On place arbitrairement le niveau de l'OM σ_z en dessous des OM π_x , π_y .
- Cette description est valable quand l'écart entre les OA 2s et 2p est grand ($\Delta E_{2s-2p} > 15 \text{ eV}$), **diagramme non corrélé**, donc pour les éléments de la droite du tableau périodique (O, F).
- Quand l'écart énergétique entre les OA 2s et 2p sera faible ($\Delta E_{2s-2p} < 15 \text{ eV}$), l'OM σ_z sera plus haute énergie que les OM π_x , π_y . **on parle alors de diagramme corrélé**, (valable pour les atomes plus légers tels, B, C et N)

➤ Exemples d'application

a- Diagramme non corrélé

• Molécule F_2 

Pour les molécules linéaires, on choisit arbitrairement l'axe Z est l'axe de la liaison entre les deux atomes.

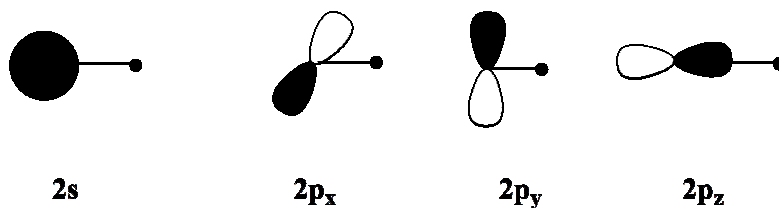
Configuration électronique de l'atome F : $1s^2 2s^2 2p^5$

Les OA de valence de l'atome F: $2s 2p_x 2p_y 2p_z$

L'atome F possède 7 électrons de valence, donc 14 électrons de valence pour la molécule F_2 .

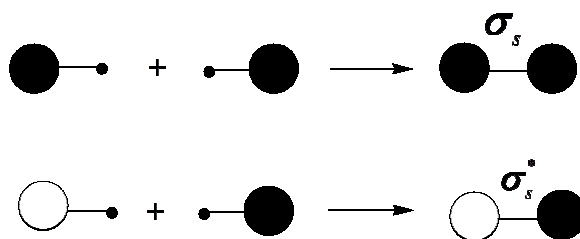
$$E(2s) = -39,02 \text{ eV}$$

$$E(2p) = -18,5 \text{ eV} \quad \Delta E = 20,52 \text{ eV} > 15 \text{ eV} \Rightarrow \text{Diagramme non corrélé}$$

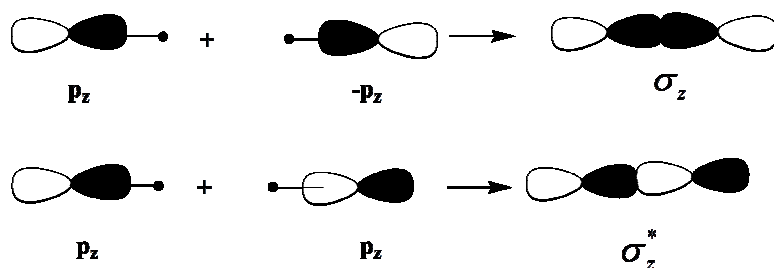
Orbitales atomiques du fragment F

Approche qualitative

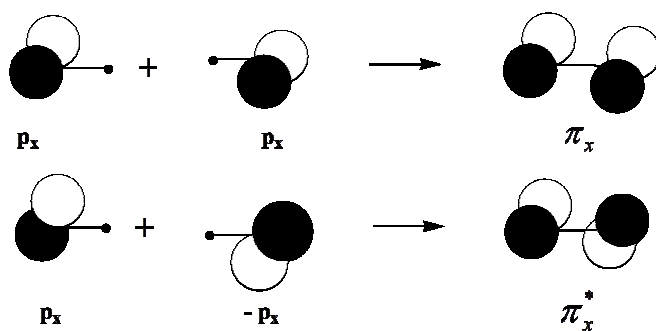
➤ Intéactions 2s - 2s



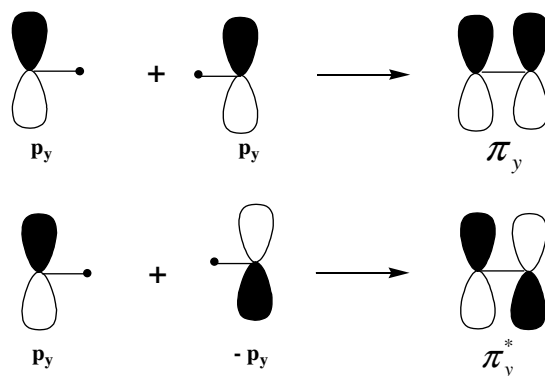
➤ Intéactions p_z - p_z



➤ Intéactions p_x - p_x



➤ Intéactions p_y - p_y



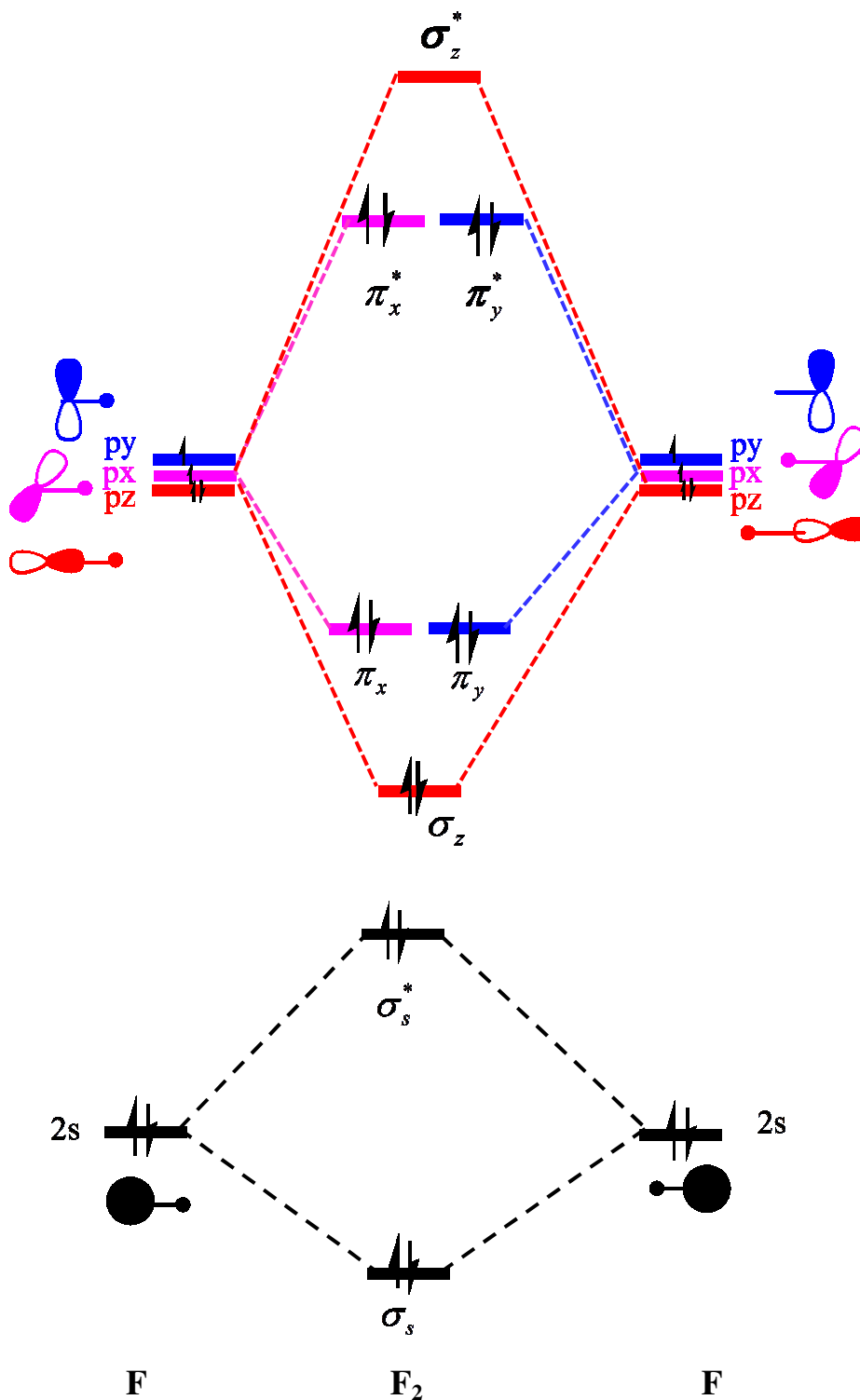
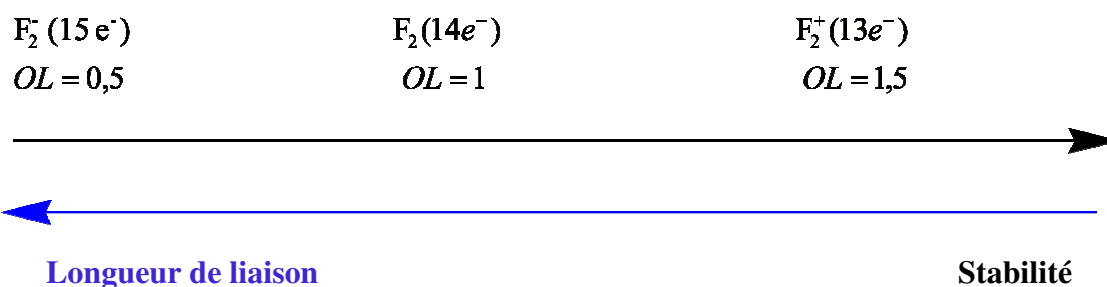


Figure 2.3: Diagramme d'énergie des OM de la molécule F₂

$$OL = \frac{1}{2}(8-6) = 1$$

Approche qualitative

Dans la molécule F_2 on trouve une liaison simple entre les deux fragments (atomes F).



- *Molécule O_2*

La configuration électronique de l'atome d'oxygène : $1s^2 2s^2 2p^4$

La molécule O_2 possède 12 électrons de valence.

On place les 12 électrons sur le diagramme précédent.

$$OL = \frac{1}{2}(8 - 4) = 2 \text{ Il existe deux liaisons entre les deux fragments.}$$

- Ce résultat est conforme à la représentation de Lewis de la molécule de dioxygène faisant apparaître deux liaisons entre les deux atomes d'oxygène. On peut également noter que dans l'ion moléculaire O_2^- , l'indice de liaison est égal à 1,5 (puisque un électron est ajouté dans une OM antiliante), ce que reflète bien l'allongement de la liaison observé dans cet anion. Au contraire, dans l'ion moléculaire O_2^+ , l'indice de liaison vaut 2,5, ce qui est en accord avec une liaison O-O plus courte.
- La molécule O_2 représente deux électrons célibataires; donc O_2 est une molécule paramagnétique, ce que l'on vérifie expérimentalement. Cette propriété ne peut être déduite de la seule représentation de Lewis de la molécule.

b- Diagramme corrélé

• ***Molécule N₂***

L'écart d'énergie entre les OA 2s et 2p est faible, les niveaux d'énergies π_x et π_y sont inversés avec le niveau σ_z

Configuration électronique de l'atome N : $1s^2 2s^2 2p^3$ (5 électrons de valence)

La molécule N₂ contient 10 e⁻ de valence.

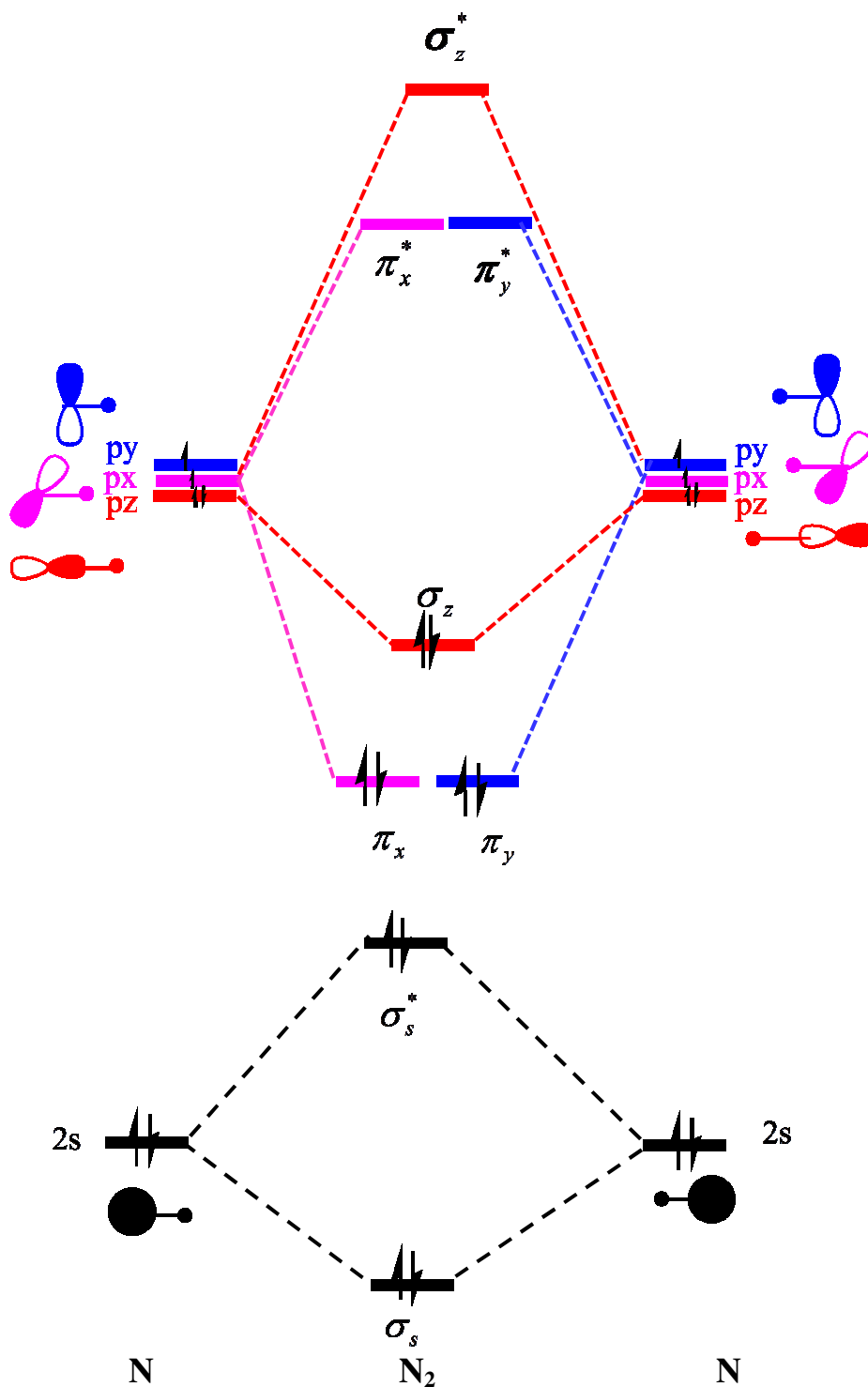


Figure 2.4: Diagramme de corrélation de la molécule N₂

$$OL = \frac{1}{2}(8 - 2) = 3 \Rightarrow \text{liaison triple entre les deux fragments (ici atomes N)}$$

Approche qualitative

On retrouve bien la structure de Lewis avec une triple liaison entre les deux atomes

II.3 Interaction de deux orbitales atomiques différentes: les molécules diatomiques hétéronucléaires.

Les diagrammes de corrélation se rapprochent des précédents. La dégénérescence des orbitales π est conservée. La différence tient au fait que les OA de A et B n'ont pas la même énergie et la même extension spatiale. Les OM ne sont plus alors des mélanges équilibrés des OA de A et B : on rend alors compte de la différence d'électronégativité des atomes et d'un effet de transfert de charge ou effet inductif.

Pour les molécules de type AB, on suppose que chacun des deux atomes n'utilise qu'une seule OA notée φ_1 pour l'atome A et φ_2 pour l'atome B.

On considère que l'atome A est plus électronégatif que l'atome B.

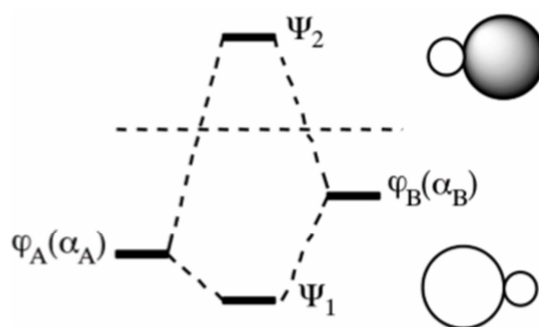


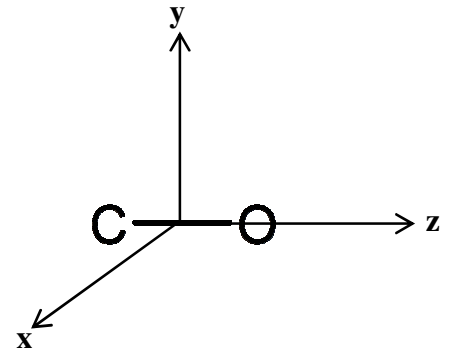
Figure 2.5: Diagramme d'interactions, généralisé, de molécule hétéronucléaire

- La déstabilisation de ψ_2 par rapport à α_B est toujours plus grande que la stabilisation de ψ_1 par rapport à α_A . L'OM liante ψ_1 est essentiellement φ_A , mélangée en phase avec une petite quantité de φ_B . L'OM antiliante ψ_2 est essentiellement φ_B , mélangée en opposition de phase avec une petite quantité de φ_A . On peut donc considérer ψ_1 (ψ_2) comme orbitale φ_A (φ_B), perturbée par φ_B (φ_A).
- La stabilisation de ψ_1 par rapport à φ_A et la déstabilisation de ψ_2 par rapport à φ_B , sont d'autant plus grandes que les niveaux α_A et α_B sont proches au départ. donc le maximum est atteint quand ils sont dégénérés ($\alpha_A = \alpha_B$).

Approche qualitative

En résumé; le coefficient de l'OA la plus basse en énergie dans l'orbitale moléculaire liante est toujours le plus grand en valeur absolue, L'OM liante "ressemble" donc à l'OA de l'atome le plus électronégatif. De même que le coefficient de l'OA la plus haute en énergie ; l'OM antiliante ressemble à l'OA de l'atome le moins électronégatif.

Exemple d'application: le Monoxyde de carbone



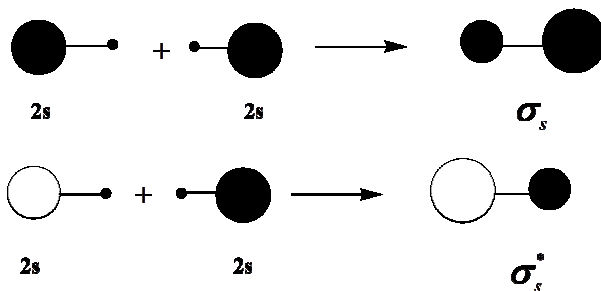
L'atome d'oxygène est plus électronégatif que le carbone ; les énergies des orbitales 2p et 2s sont plus basses pour l'atome d'oxygène que pour l'atome de carbone.

On précise que l'écart d'énergie entre les OA 2s et 2p est moins important pour le carbone que pour l'oxygène, les niveaux d'énergies π_x et π_y sont inversés avec le niveau σ_z (diagramme corrélé).

Configurations électroniques

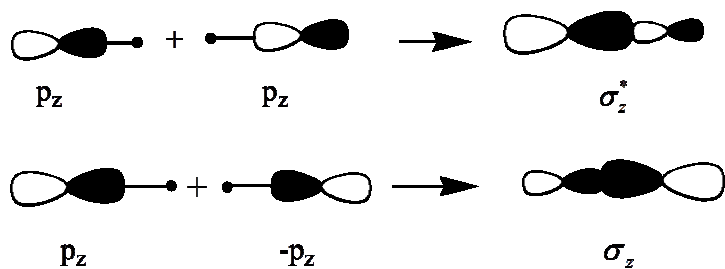


• Intéactions 2s - 2s

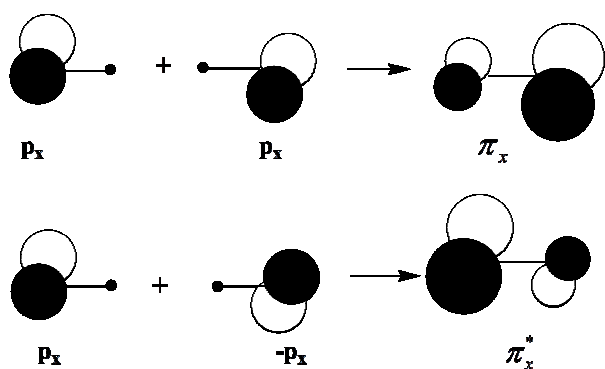


Approche qualitative

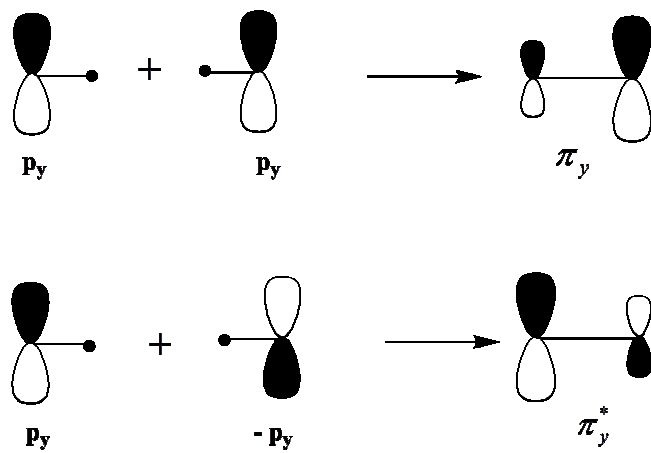
• Intéactions $p_z - p_z$



• Intéactions $p_x - p_x$



• Intéactions $p_y - p_y$



Approche qualitative

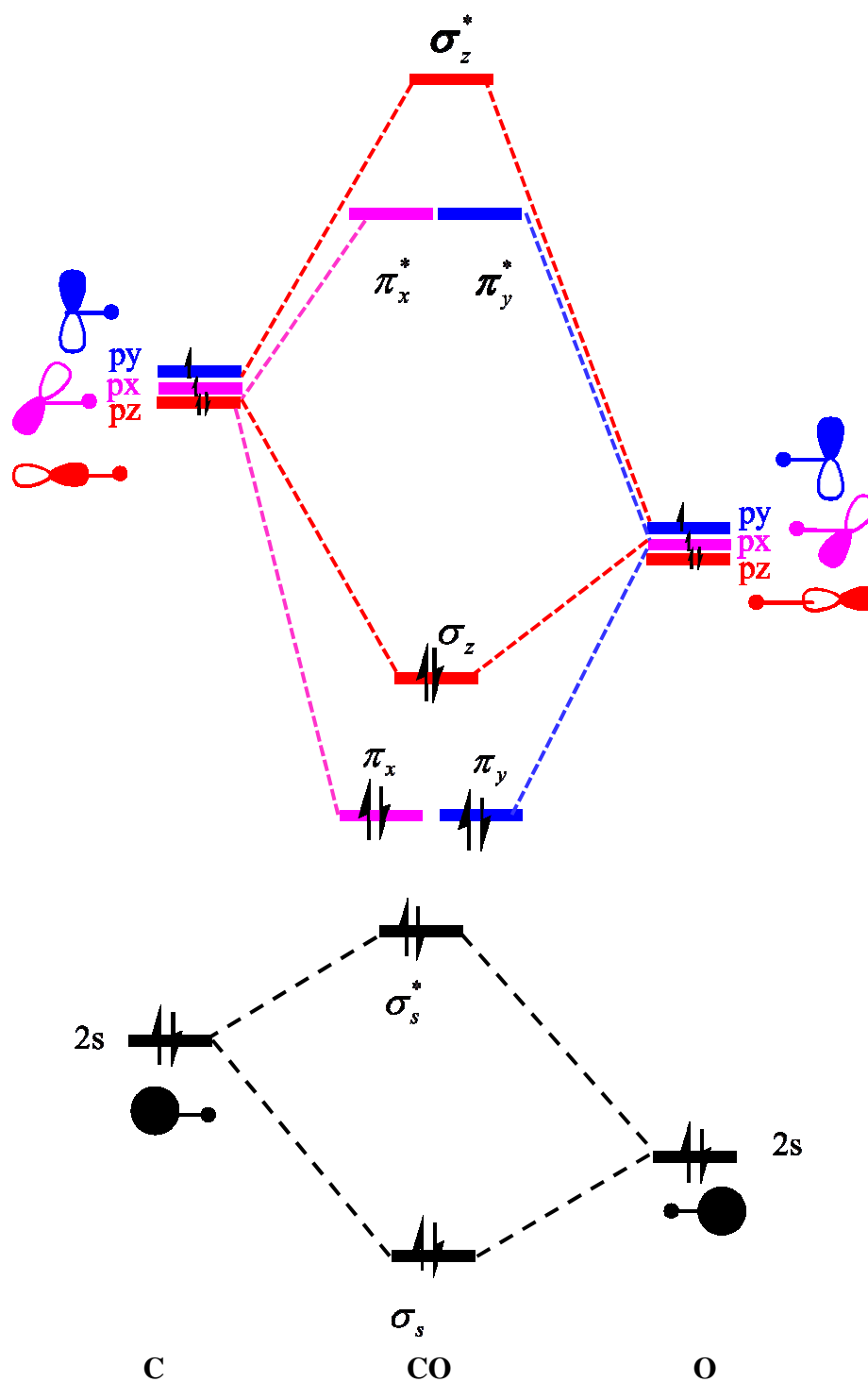


Figure 2.6: Diagramme d'interaction de la molécule CO.

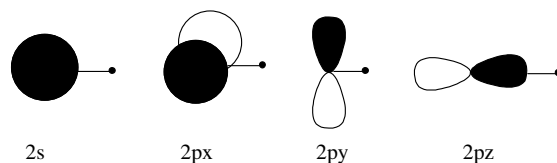
$$OL = \frac{1}{2}(8 - 2) = 3 \Rightarrow \text{liaison triple entre les deux atomes (C et O)}$$

Approche qualitative

• Molécules de type AH (les hydrures)

A : élément de la deuxième période.

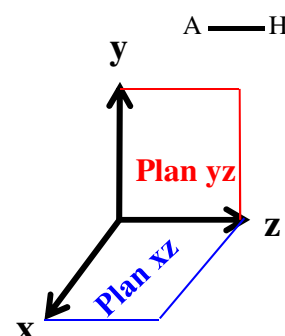
Orbitales de valence pour A: $2s$ $2p_x$ $2p_y$ $2p_z$



Orbitales de valence pour H: $1s$



L'orbitale $1s$ de l'atome H se trouve dans le plan nodal des OA p_x et p_y de l'atome A (recouvrements nuls) ;



➤ Symétrie des OA des deux fragments par rapport aux plans xz et yz

	Yz	xz
1s	S	S
2s	S	S
2px	A	s
2py	S	A
2pz	S	S

- L'indice « S » signifie que l'OA est Symétrique par rapport à l'élément de symétrie considéré.

Approche qualitative

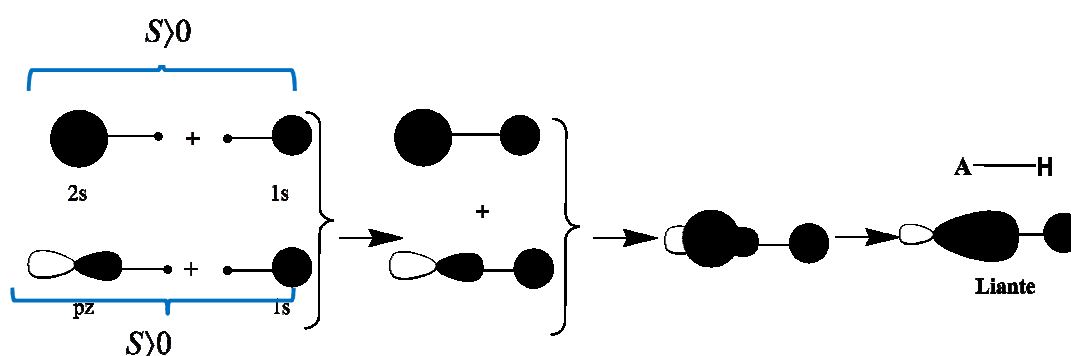
- L'indice « A » signifie que l'OA est Antisymétrique par rapport à l'élément de symétrie considéré.
- Les interactions entre OA appartenant au même fragment sont des interactions au 2nd ordre, elles sont représentées par des pointillés (.....)
- Les interactions entre OA appartenant aux fragments différents sont des interactions au 1^{er} ordre, elles sont représentées par une ligne discontinue (- - - -).
- Les OA px et py n'ont pas d'équivalents symétriques, donc ces orbitales ne seront impliquées dans aucune interaction ; elles restent purement atomiques. Elles sont dites non-liantes.
- Les orbitales 1s, 2s et 2pz ont les mêmes propriétés de symétrie (recouvrement ≠ 0) une interaction à trois OA genre 3OM, une OM liante, une OM non liante et une OM antiliante.

Interactions 1s - 2s → Interactions entre 2OA appartenants à deux fragments différents (interactions au 1^{er} ordre)

Interactions 2s - 2p_z → Interactions entre 2OA appartenants au même fragment (interactions au 2nd ordre)

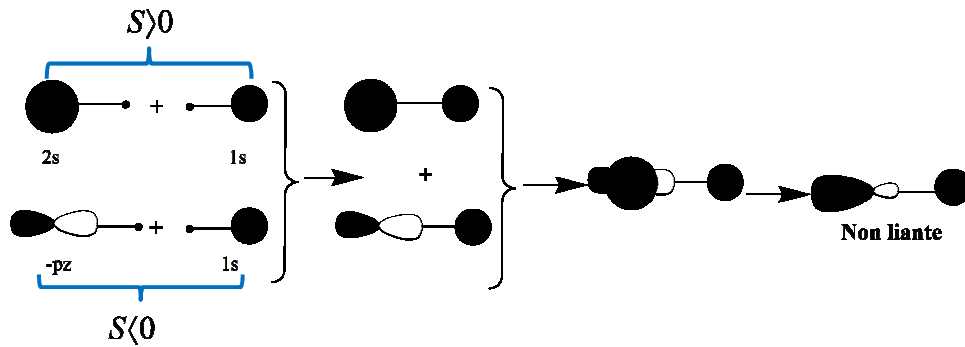
a- Combinaison des orbitales 1s-2s-pz tels que les recouvrements soient liants

(positifs)

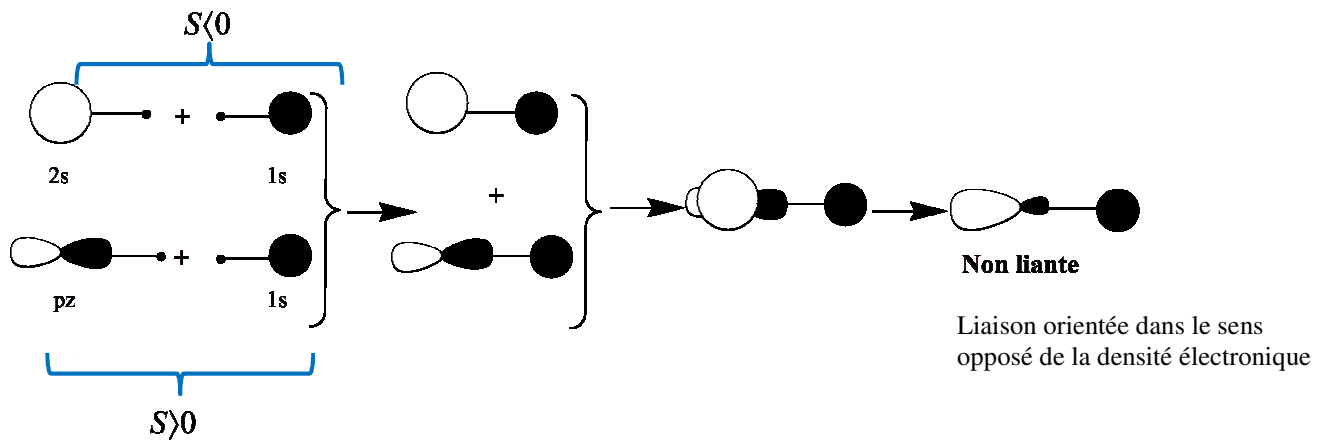


Approche qualitative

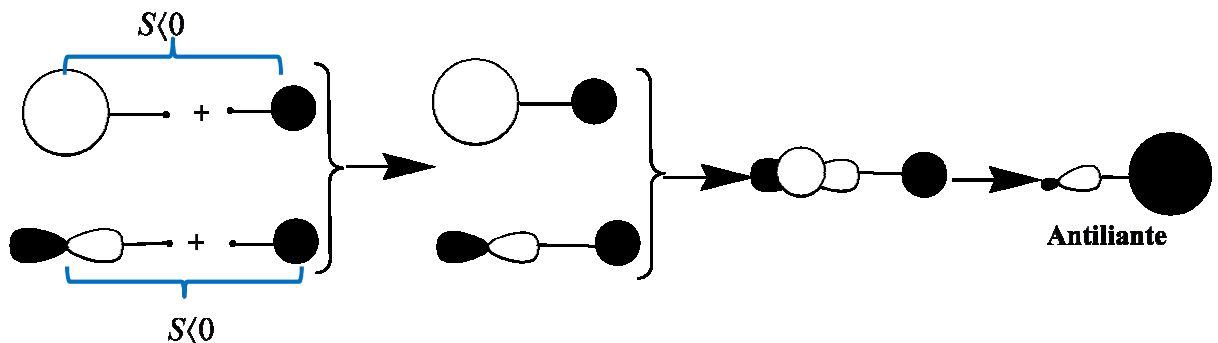
- b- Combinaison entre les orbitales 1s-2s-pz tels que l'un des recouvrements 1s-2s, 1s-pz soit liant et l'autre soit antiliant.



Ou bien



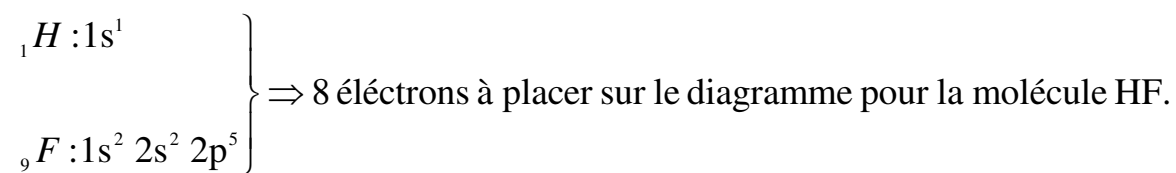
- c- Les recouvrements sont tous antiliants.



Exemple d'application

➤ *La molécule HF*

L'atome F est plus électronégatif que l'atome H ; les OA de F sont plus basses en énergie.

Configurations électroniques

Le diagramme de corrélation de la molécule HF est présenté ci-dessous. Les électrons engagés dans la liaison sont portés par une OM σ dissymétrique fortement développée (gros coefficient) sur F. La liaison est donc fortement polarisée.

Approche qualitative

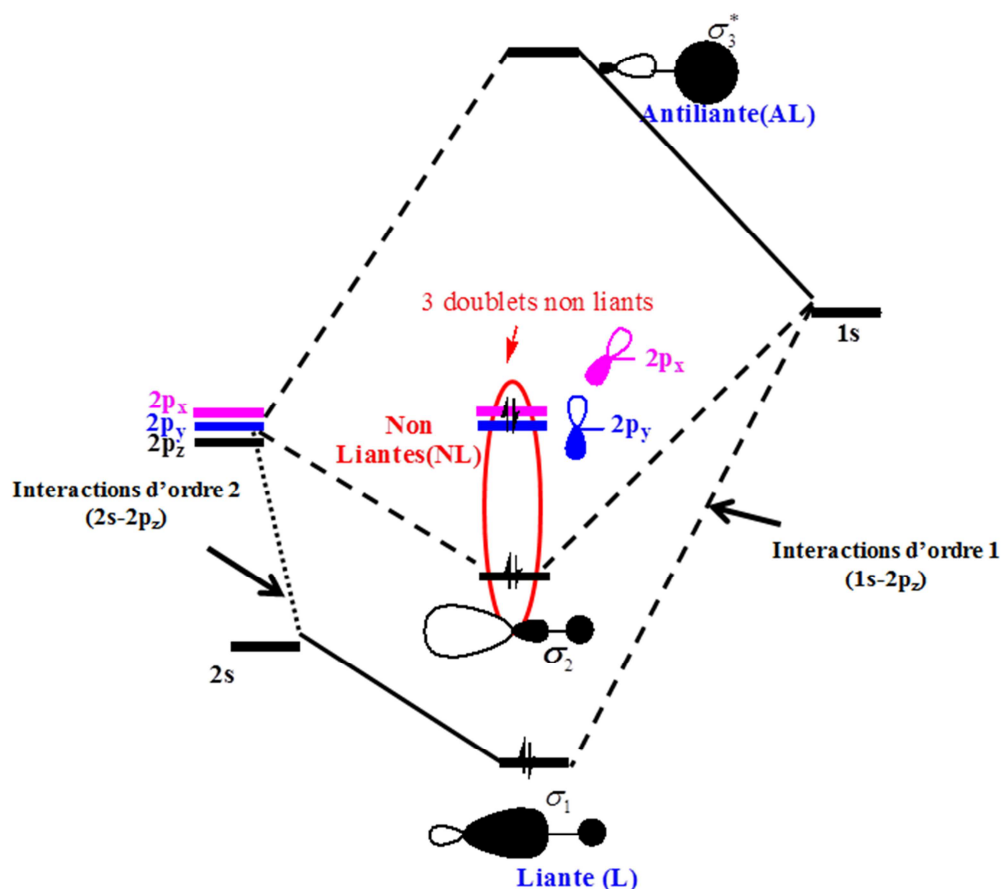


Figure 2.7: Diagramme d'interactions de la molécule HF

- L'OM liante (σ_1) est principalement développée sur l'atome le plus électronégatif (F)
- L'OM antiliante (σ_3^*), développée sur l'atome le plus électropositif (H).

$$OL = \frac{1}{2}(2 - 0) = 1 \Rightarrow \text{une seule liaison entre les deux fragments (entre l'atome H et l'atome F)}$$

- La molécule HF présente trois doublets non liants ; ce résultat reproduit bien la structure de Lewis $\text{H} - \overline{\text{F}}|$, de configuration électronique $(\sigma_1)^2(\sigma_2)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2$.
- Les électrons engagés dans la liaison sont portés par une OM σ dissymétrique fortement développée (gros coefficient) sur F. La liaison est donc fortement polarisée.

➤ La molécule LiH

Dans le cas de la molécule LiH, c'est l'hydrogène qui est l'élément le plus électronégatif que Li et son orbitale 1s est d'énergie plus basse que les orbitales de valence de Li.

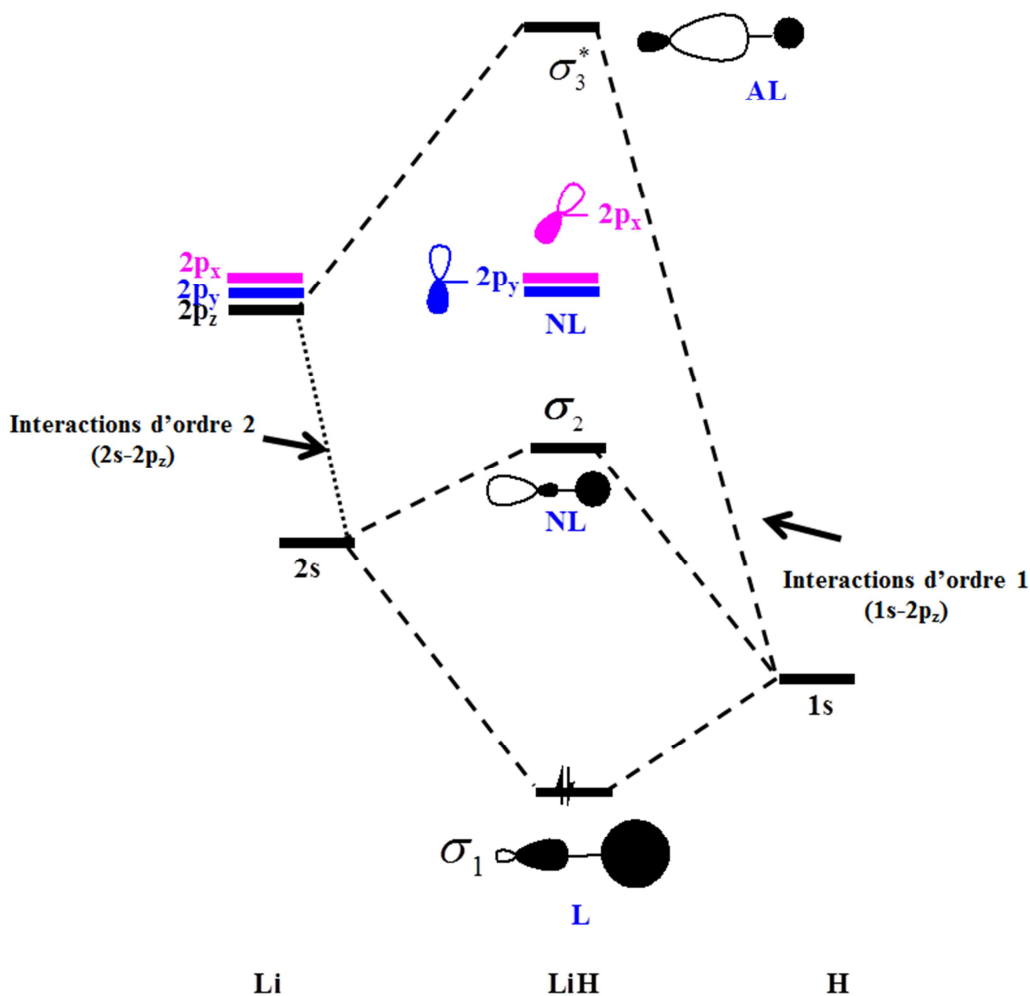


Figure 2.8 : Diagramme d'OM de la molécule LiH.

$$OL = \frac{1}{2}(2 - 0) = 1 \rightarrow \text{une seule liaison entre les deux fragments.}$$

Approche qualitative

L'orbitale liante ainsi formée est proche en énergie de la 1s de H. Nous admettrons que cette orbitale est également proche en structure de l'OA 1s de l'atome d'hydrogène. Cette interaction étant liante, les deux lobes sont en phase. On obtient ainsi de manière qualitative l'allure de l'OM liante de la molécule de Li-H. De la même manière, l'OM antiliante σ_3^* est proche en énergie et en structure de l'OA 2p_z du Li. Cette interaction étant antiliante, les deux lobes sont en opposition de phase. On obtient ainsi de manière qualitative l'allure de l'OM antiliante de la molécule de Li-H.

II.4 Molécules de type AH₂

II.4.1 Molécules AH₂ linéaires

Les molécules de type AH₂ sont de symétrie $D_{\infty h}$ et seront décomposées en fragments A et H₂.

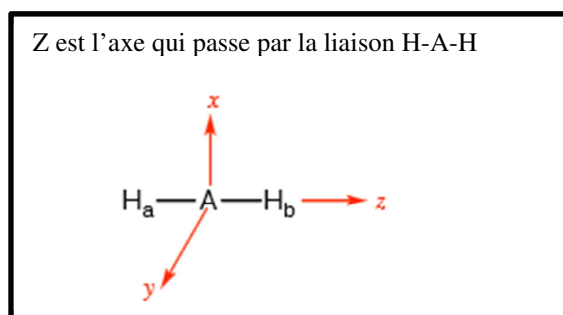
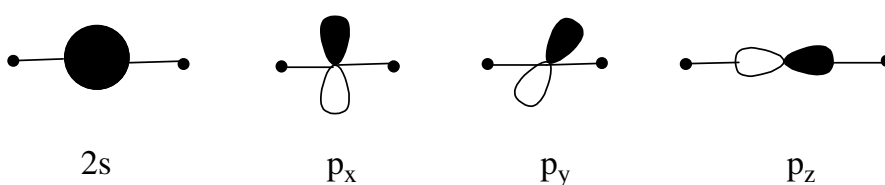


Figure 2.9: Système de coordonnées utilisé dans la définition des orbitales atomiques de molécules AH₂ linéaire. Interactions s- $\sigma_{H_2}^*$

- Le fragment H₂ qui porte l'orbitale moléculaire liante (σ_{H_2}) et l'orbitale antiliante ($\sigma_{H_2}^*$)



- L'atome central pour lequel on ne retient que les orbitales de valence 2s, 2p_x, 2p_y et 2p_z.



- Les plans xz et yz sont les plans moléculaires qui contiennent la molécule.
- Le plan xy est le plan qui coupe la molécule en deux.

Approche qualitative

- L'orbitale p_x est antisymétrique par rapport au plan nodal yz .
- L'orbitale p_y est antisymétrique par rapport au plan nodal xz .
- L'orbitale p_z est antisymétrique par rapport au plan nodal xy .

Symétrie des OA des fragments A et H_2 par rapport aux plans xz , yz et xy

Plan \ Orbitales	xz	Yz	xy
S	S	S	S
P_x	S	A	S
P_y	A	S	S
P_z	S	S	A
Fragment H_2			
σ_{H_2}	S	S	S
$\sigma_{H_2}^*$	S	S	A

- Les OA p_x et p_y n'ont pas de correspondance dans le fragment H_2 , donc il y'aura pas d'interactions (recouvrement nul) entre $P_x-\sigma_{H_2}$, $P_x-\sigma_{H_2}^*$, $p_y-\sigma_{H_2}$ et $p_y-\sigma_{H_2}^*$
- Les orbitales s et σ_{H_2} ont les mêmes propriétés de symétrie.
- Les orbitales p_z et $\sigma_{H_2}^*$ ont les mêmes propriétés de symétrie.

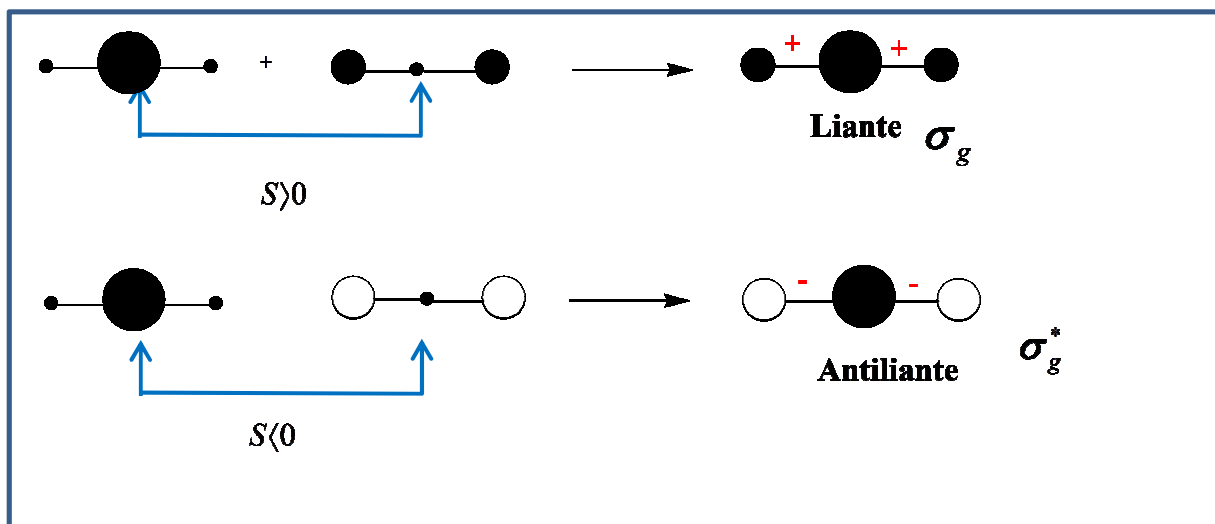
En résumé:

- Les orbitales p_x et p_y ne participent pas à la formation des deux liaisons A-H, elles ne sont impliquées dans aucune interaction (**OM non liantes**).
- La construction des OM d'une molécule AH_2 linéaire se résume donc à un problème de deux interactions (recouvrement) à deux orbitales.
 1. Interactions $s-\sigma_{H_2}$
 2. Interactions $p_z-\sigma_{H_2}^*$

Une interaction à deux orbitales, mène à la formation de deux orbitales moléculaires (OM), une OM liante et une OM antiliante.

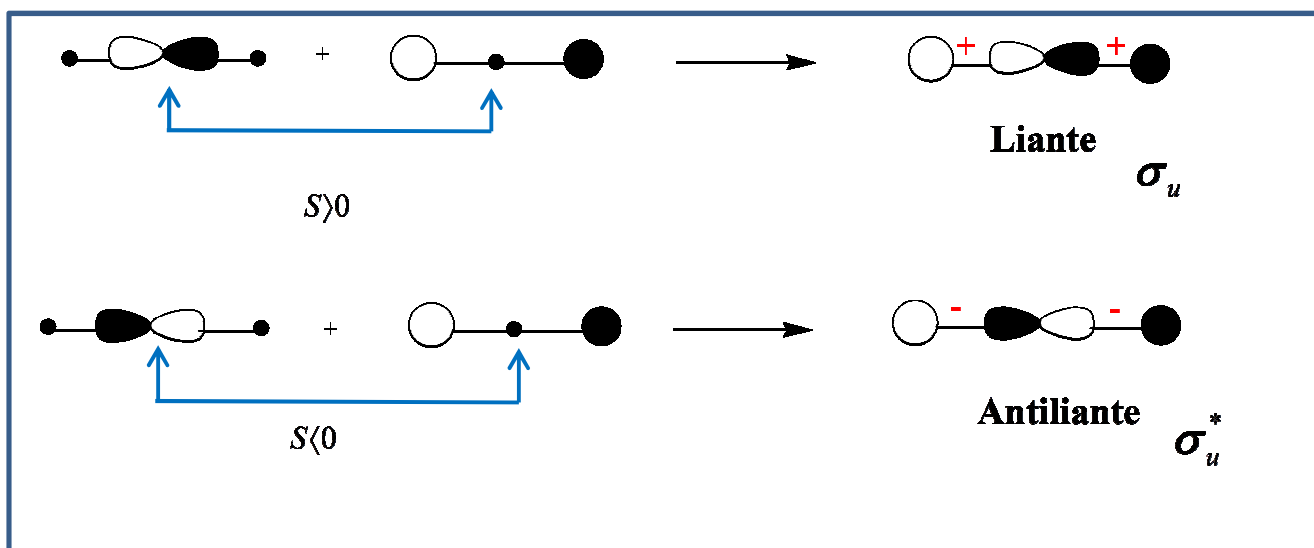
Approche qualitative

• Interactions $s-\sigma_{H_2}$



L'indice g dans σ_g et σ_g^* signifie que l'orbitale est symétrique par rapport à une inversion par rapport à l'atome central.

• Interactions $s-\sigma_{H_2}^*$



Approche qualitative

L'indice « u » dans σ_u et σ_u^* signifie que l'orbitale est antisymétrique par rapport à une inversion par rapport à l'atome central.

➤ **Comment positionner les niveaux σ_{H_2} et $\sigma_{H_2}^*$?**

Les deux niveaux énergétiques σ_{H_2} et $\sigma_{H_2}^*$ sont équivalents car les deux OA n'interagissent pas. On peut donc considérer en première approximation que leur niveau énergétique est comparable à celui de l'OA 1s de l'atome d'hydrogène. On placera donc σ_{H_2} et $\sigma_{H_2}^*$ sous le niveau 2s de l'atome central. Le diagramme suivant représente le cas général.

Approche qualitative

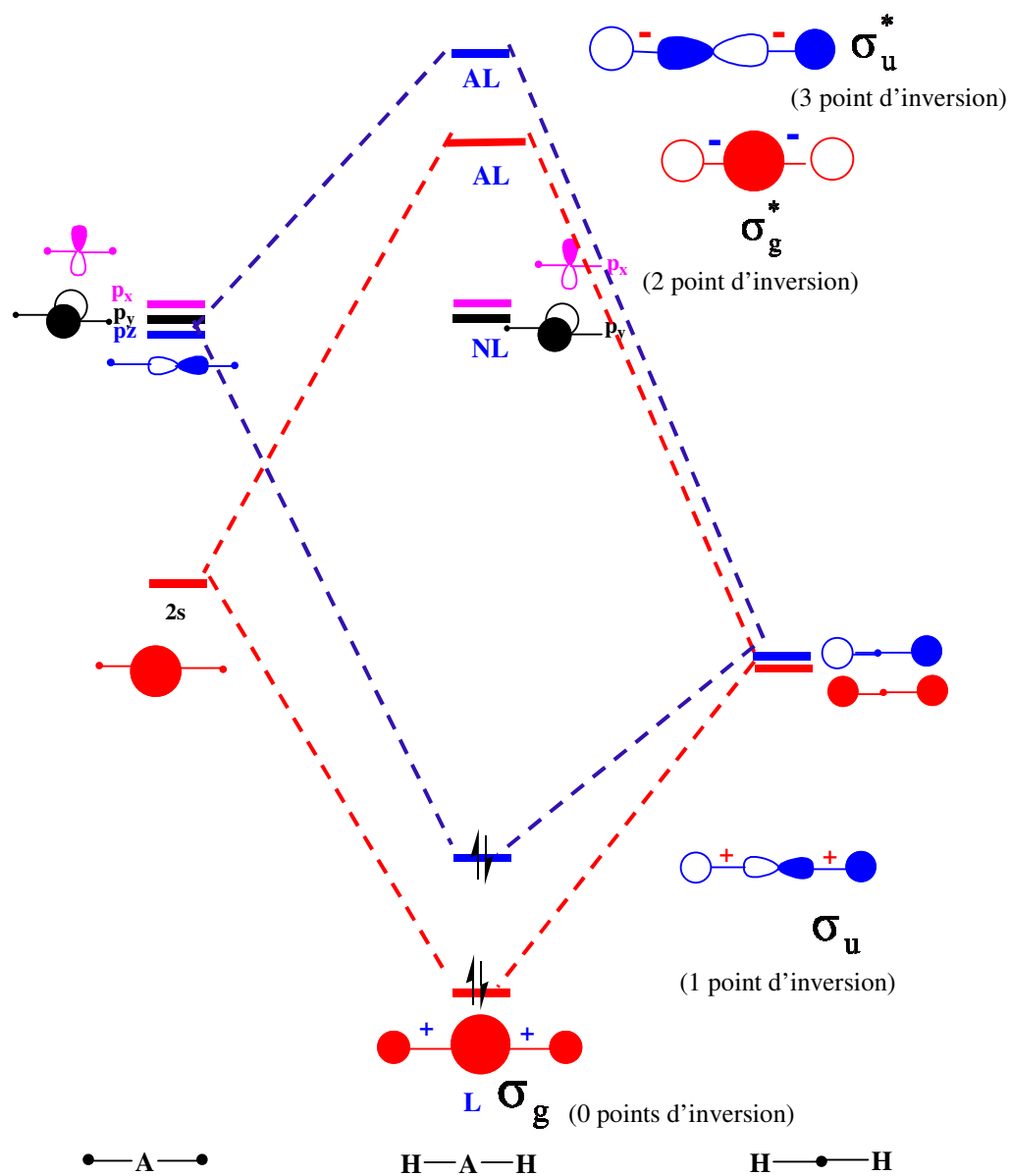
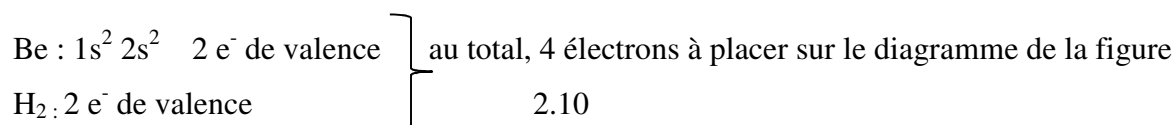


Figure 2.10: Diagramme d'énergies (d'interactions) des OM d'une molécule AH₂ linéaire.

NB : Plus le nombre de point d'inversion est élevé, plus l'OM est haute en énergie (instable).

Approche qualitative

Exemple prototype BeH_2



La configuration électronique de la molécule BeH_2 : $(\sigma_g)^2 (\sigma_u)^2$

$OL = \frac{1}{2}(4 - 0) = 2 \rightarrow$ deux liaisons entre l'atome central(Be) et la fragment H₂

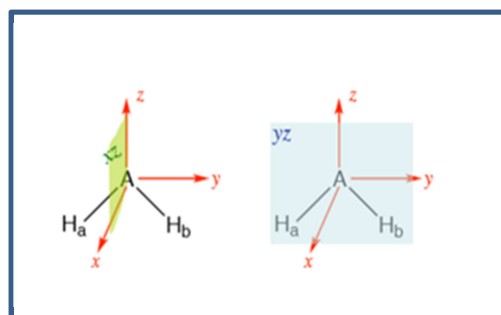
II.4 .2 Molécules AH_2 coudée

Sont des molécules de symetrie C_{2v}. La molécule d'eau (H₂O) est le prototype de la forme AH₂ coudée.

L'évolution des OM de H₂O linéaire lorsque l'on diminue l'angle H-O-H permet de comprendre pourquoi l'eau présente une géométrie coudée.

La molécule est décomposée en deux fragments :

- L'atome central A
- Les deux atomes d'hydrogène.

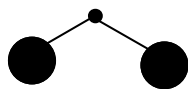
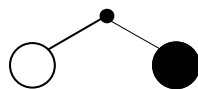
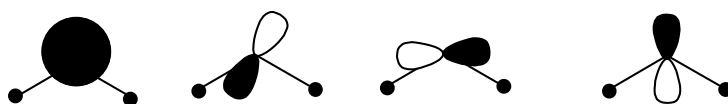


Eléments de symetrie des orbitales de fragments

- On considerera comme éléments de symétrie les deux plans xy et yz
 yz : est le plan moléculaire
 xz : est le plan bissecteur qui coupe la molécule en deux.
- L'axe C₂ (l'axe principal).

Par convention, l'axe de plus grand ordre est parallèle à l'axe z.

Approche qualitative

Orbitales associées aux fragments H₂Liante (σ_{H_2})Antiliante ($\sigma_{H_2}^*$)Orbitales associées à l'atome central A.

2s

p_xp_yp_z

L'OA 2s est une sphère par rapport aux éléments de symétrie, elle est invariante, même chose pour 2p_z qui contient l'axe C₂.

*Symétrie des orbitales de fragments*Rappel

- Symétrique/l'axe principal, ici il s'agit de l'axe C₂, (symbolisé par la lettre « a »)
- Antisymétrique /l'axe principal (symbolisé par la lettre « b »)
- Symétrique/ plan moléculaire (yz) symbolisé par « 1 »
- Antisymétrique plan moléculaire (yz) symbolisé par « 2 ».

La symétrie des OA est analysée ci dessous

Approche qualitative

Elément de symétrie Orbitale	Xz	yz	C2	
σ_{H_2}	S	S	S	a ₁
$\sigma_{H_2}^*$	A	S	A	b ₁
2s	S	S	S	a ₁
2p _x	S	A	A	b ₂
2p _y	A	S	A	b ₁
2p _z	S	S	S	a ₁

- Les orbitales atomiques s et p_z de l'atome central ont la même symétrie « a₁ », elles interagissent avec l'orbitale σ_{H_2} du fragment H₂.
- L'orbitale p_y se recouvre avec l'orbitale du groupe H₂ de même symétrie (b₁).
- L'orbitale atomique 2p_x de l'atome central (A) de symétrie b₂ n'a pas de correspondance dans le fragment H₂ donc elle ne peut, par symétrie, développer aucune interaction et reste donc inchangée en forme et en énergie (orbitale non liante ; 100% OA de l'atome central).

En résumé

- **Interactions $\sigma_{H_2} - 2s - 2p_z$**

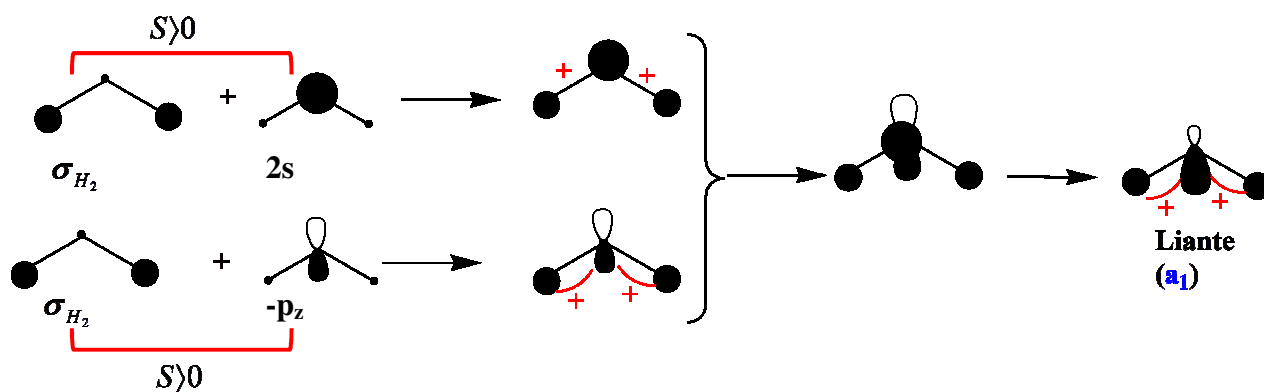
$$\left\{ \begin{array}{l} - \text{interaction } \sigma_{H_2} - 2s \\ - \text{interactions } \sigma_{H_2} - 2p_z \end{array} \right\} (\text{interactions d'ordre 1})$$

- **Interactions $\sigma_{H_2}^* - 2p_y$**
- **Interactions 2s-2p_z (2^{ème} ordre)**

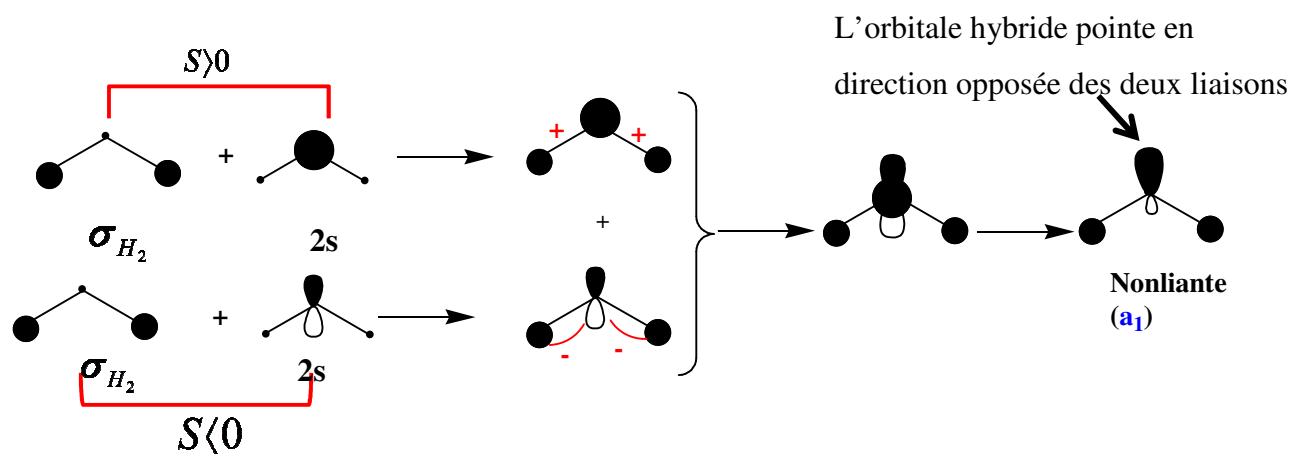
Approche qualitative

- **Intéraction $\sigma_{H_2} - 2s - 2p_z$** : est une interaction à trois orbitales qui doit générer trois OM
- OM
 - Une OM liante
 - Une OM non liante
 - Une OM antiliante.

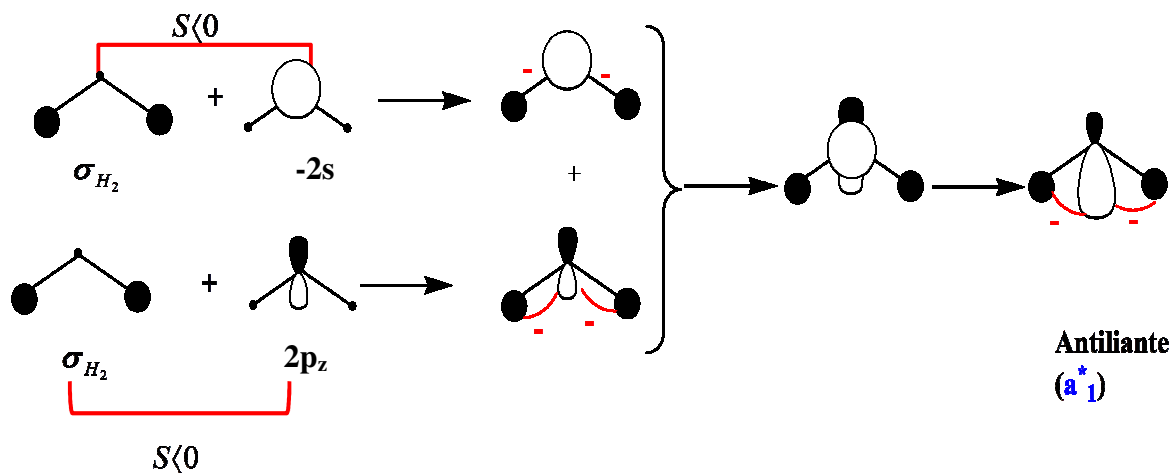
a- Formation d'une OM liante



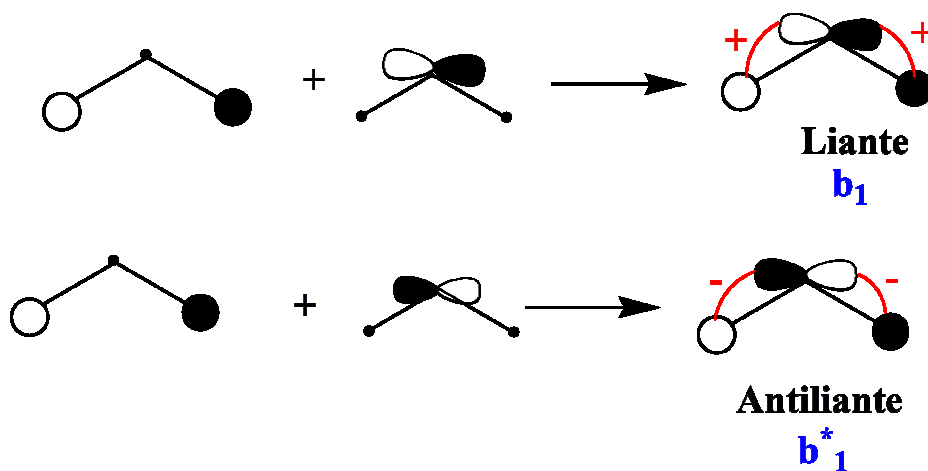
b- Formation d'une OM non liante



c- Formation d'une OM antiliante



➤ Interactions $\sigma_{H_2}^* - 2p_y$



Construction du diagramme énergétique

- Contrairement à la molécule AH_2 linéaire, les deux orbitales du fragment H_2 ne sont plus dégénérées, en effet, la pliure de la molécule quand on passe de la forme linéaire à la forme coudée tend à créer un léger recouvrement entre les deux H. C'est pour cette raison qu'on dispose l'orbitale $\sigma_{H_2}^*$ légèrement au-dessus de σ_{H_2} .

Approche qualitative

H₂O

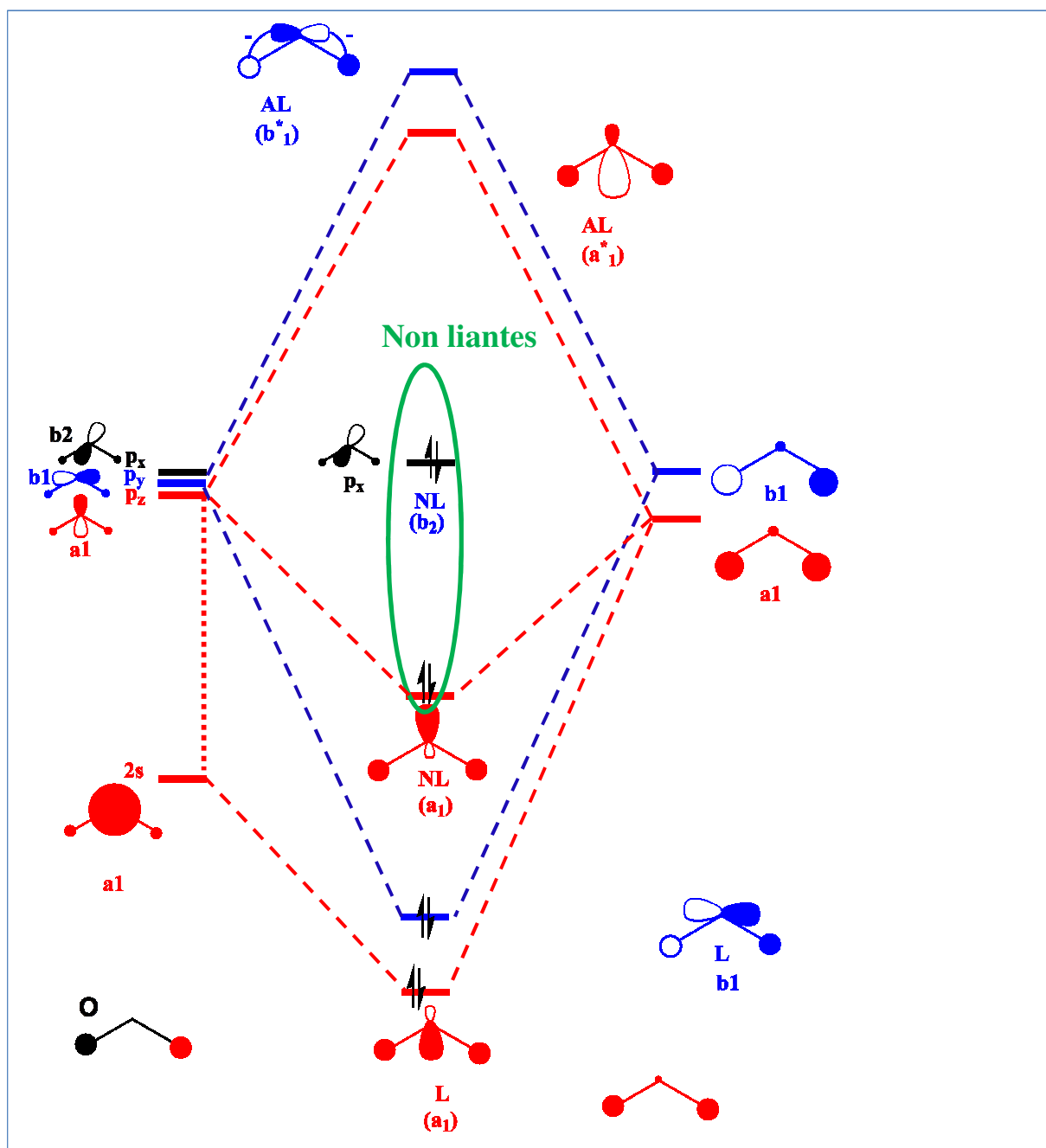
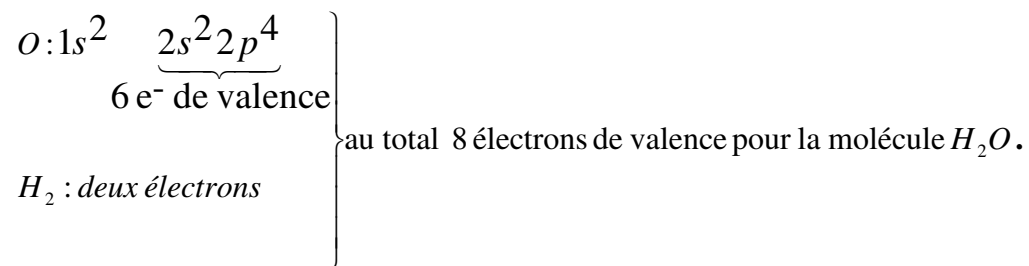


Figure 2.11: Diagramme des OM d'une molécule AH₂ coudée (H₂O).

Approche qualitative

- L'OM non liante (a_1) est stabilisée lors de la déformation (passage de la forme linéaire à la forme coudée).
- La théorie des OM montre que les deux paires libres sur O ne sont pas équivalentes d'un point de vue énergétique (a_1 , b_2).

II.5 Molécules de type AH_3 .**II.5.1 fragment de construction: Construction du groupe H_3**

On considère que l'on insère H dans une molécule H_2 étirée. Le fragment H_3 est donc formé par interaction des fragments H_2 et H

- **Fragment H_2** : la molécule H_2 contribue avec ses deux OM ; l'orbitale σ_{H_2} liante et l'orbitales $\sigma_{H_2}^*$ antiliante).



- **Fragment H**: l'atome central (l'hydrogène), contribue avec sa seule OA (1s).

**II.5.1.a Construction du fragment H_3 linéaire**

La molécule H_3 est purement fictive.

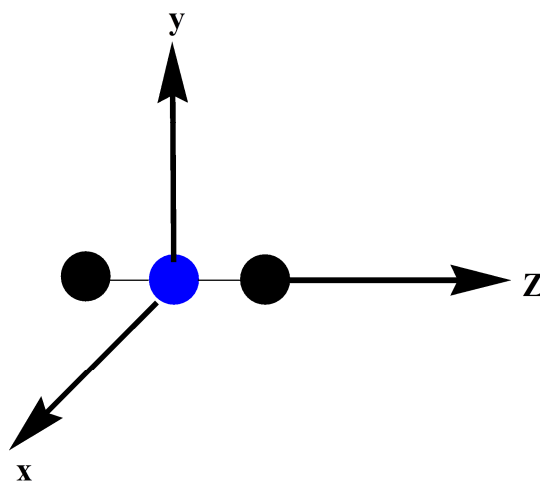


Figure 2.12 : Fragment H_3 linéaire

On considère d'abord les éléments de symétrie de la molécule.

- Le plan xz qui contient la molécule
- Le plan xy qui scinde la molécule en deux par l'hydrogène central.

Approche qualitative

Les symétries des OM de H_2 et de l'OA 1s de l'atome d'hydrogène par rapport aux deux plan xy et xz sont portée dans le tableau ci-dessous.

	σ_{H_2}	$\sigma_{H_2}^*$	1s
xz	S	S	S
xy	S	A	S

Les orbitales σ_{H_2} et 1s ont les mêmes propriétés de symétrie.

- Il y'aura interactions (recouvrement) entre l'OM σ_{H_2} et l'OA 1s.
- Pas de recouvrement entre $\sigma_{H_2}^*$ et 1s, donc l'orbitale $\sigma_{H_2}^*$ sera non liante, elle ne participe pas à la formation des liaisons; Elle ne sera pas modifiée ni pour son energie ni pour sa forme.

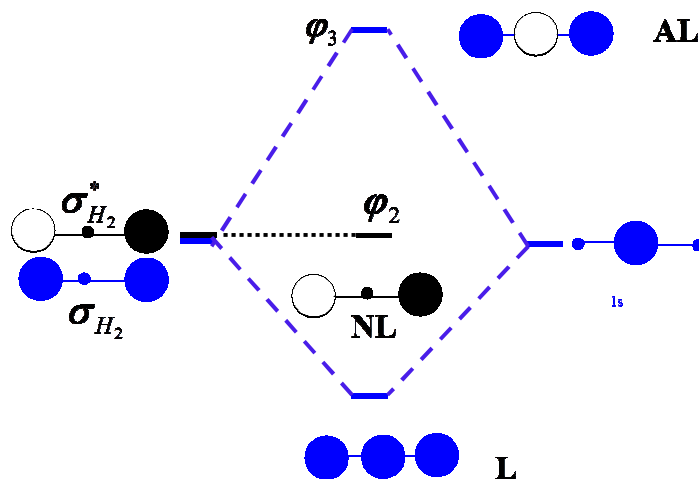


Figure 2.13: Diagramme d'OM du fragment H_3 linéaire

II.5.1.b Construction du fragment H_3 triangulaire

De symétrie D_{3h} (plus élevée que C_{3v})

Le fragment H_3 triangulaire est moins hypothétique que le H_3 linéaire car H_3^+ existe en phase gazeuse.

Approche qualitative

On considère que le H_3 forme un triangle équilatéral obtenu par réaction de l'atome H1 sur le dihydrogène H2-H3.

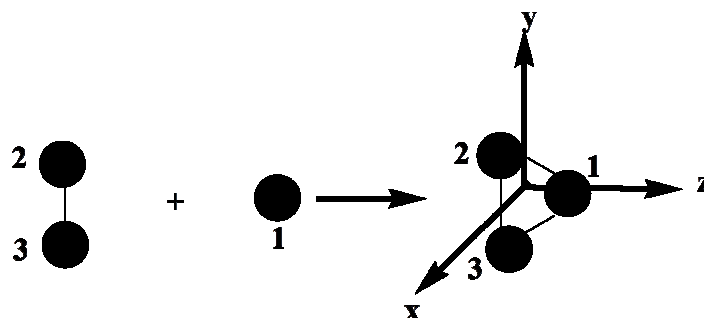


Figure 2. 14: Formation du fragment H_3 triangulaire

Éléments de symétrie

On considère les deux plans :

- yz : qui contient la molécule
- xz : qui coupe la molécule en deux par l'atome H1 porté par l'axe z .

	σ_{H_2}	$\sigma_{H_2}^*$	1s
yz	S	S	S
xz	S	A	S

- On voit que seule l'orbitale 1s de H1 et la σ_{H_2} de H2 peuvent interagir, car elles ont les mêmes symétries. Ces deux orbitales vont donc se mélanger pour donner deux nouvelles OM que l'on appellera φ_1 et φ_2 .
- L'orbitale $\sigma_{H_2}^*$ reste inchangée (non liante), elle sera maintenant appelée φ_3 .
- Contrairement au cas de H_3 linéaire, les orbitales moléculaires φ_2 et φ_3 sont dégénérées. Ce résultat est un résultat général de la théorie des groupes pour les molécules contenant un axe d'ordre 3.

Approche qualitative

➤ En résumé :

- L'orbitale $\sigma_{H_2}^*$ n'interagit pas avec l'orbitale 1s du fragment H1.
- L'orbitale 1s :
 - à un recouvrement nul avec $\sigma_{H_2}^*$ qui est inchangée sous le nom ϕ_3 .
 - forme avec σ_{H_2} une combinaison liante ϕ_1 de symétrie a'_1 et une combinaison antiliante ϕ_2 qui forme avec ϕ_3 les éléments dégénérés de symétrie e' .

NB: dans le groupe C_{3v} , les a'_1 et e' se transforment en a_1 et e .

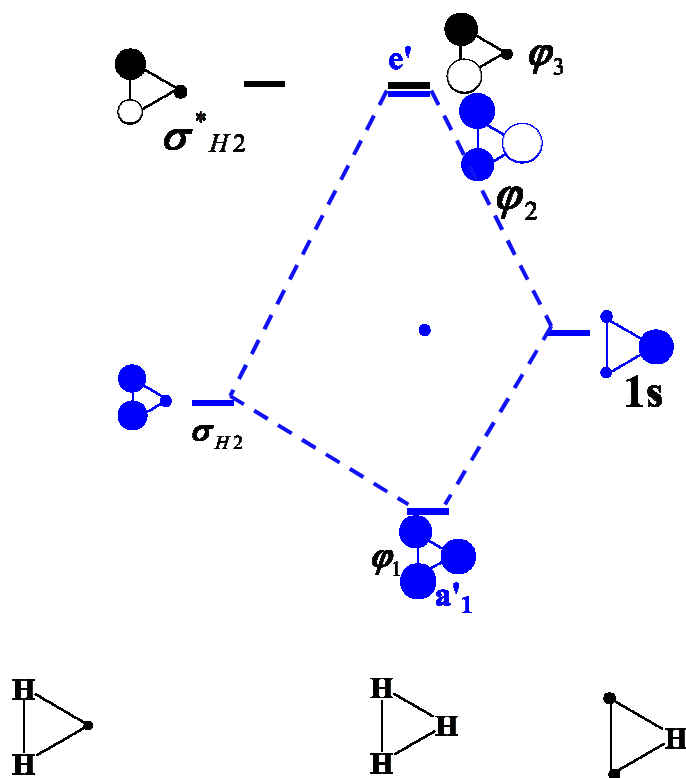
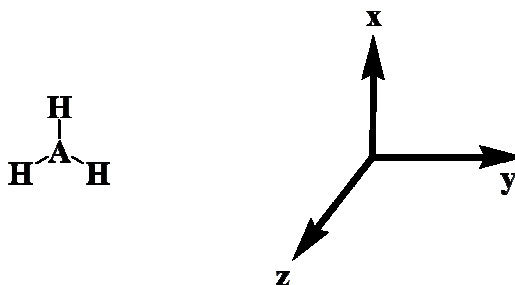


Figure 2.15 : Diagramme d'OM du fragment H₃ triangulaire.

II.5.2 Molécules AH_3 planes (D_{3h})

Exemple: BH_3

L'atome A se trouve au centre d'un triangle équilatéral formé par les hydrogènes. L'axe z est pris comme axe de symétrie, perpendiculaire au plan de la molécule (xy) et passant par A.



Les fragments considérés seront l'atome central A et le fragment H_3 .

- **Les orbitales du fragment H_3** sont les trois combinaisons $1s(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3)$ décrivant le fragment H_3 triangulaire.
- **Les orbitales du fragment A** sont les orbitales $2s, 2p_x, 2p_y$ et $2p_z$.

Éléments de symétrie

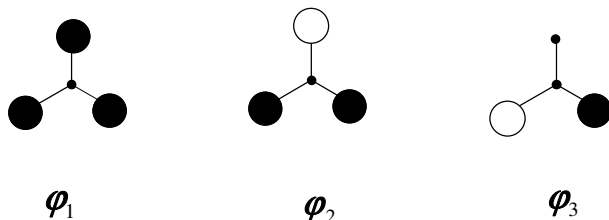
- **Plan xy:** plan de la molécule.
- **Un axe C_3** placé sur l'axe z
- **Trois plans bissecteurs**, perpendiculaires au plan de la molécule, qui passent chacun par le sommet du triangle.
- **Trois axes C_2** qui passent chacun par le sommet du triangle et qui sont portés par les plans précédents.

De tous ces éléments, on ne retiendra que le plan de la molécule (xy) et celui qui passe par l'un des sommets (**xz**) et coupe la molécule en deux.

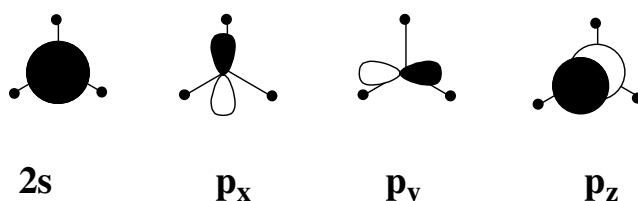
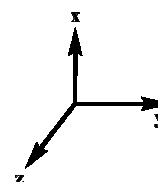
Orbitales associées aux fragments H_3

Les orbitales associées au fragment H_3 sont les trois combinaisons $1s(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3)$ décrivant le fragment H_3 triangulaire, en se souvenant bien que φ_2 et φ_3 sont dégénérées.

Approche qualitative



Orbitales associées à l'atome central A.



Symétrie des orbitales des fragmens / aux plans xy et xz

	φ_1	φ_2	φ_3	2s	p_x	p_y	p_z
xy	S	S	S	S	S	S	A
xz	S	S	A	S	S	A	S

- La $2p_z$ ne sera pas modifiée car elle est orthogonale à toutes les autres OM.
- Intéractions $\varphi_3 - 2p_y$.
- les quatre orbitales restantes ont la même symétrie par rapport aux deux plans. Ce cas difficile est une conséquence directe de la réduction de symétrie qui consiste à n'utiliser que deux plans. Pour résoudre ce problème, on considère un autre élément de symétrie, ici on considère l'axe principal C_3 .

Symétrie des orbitales $\varphi_1, \varphi_2, 2s$ et p_x par rapport à l'axe C_3 .

	φ_1	φ_2	2s	p_x
C_3	S	A	S	A

Approche qualitative

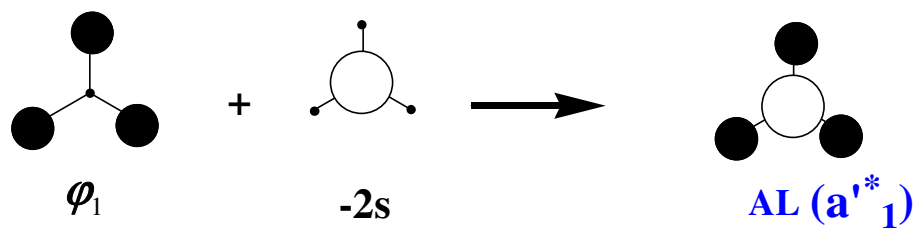
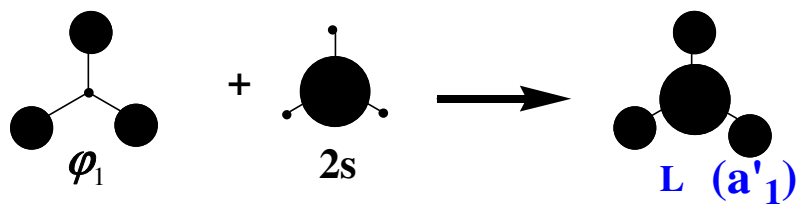
L'interaction à quatre orbitales est réduite à deux interactions entre deux orbitales:

- interaction φ_1 -2s
- interaction φ_2 -p_x.

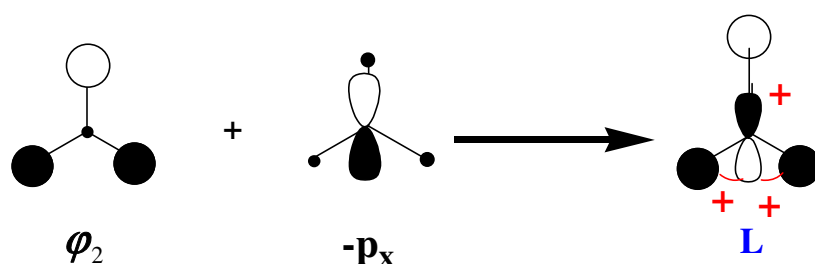
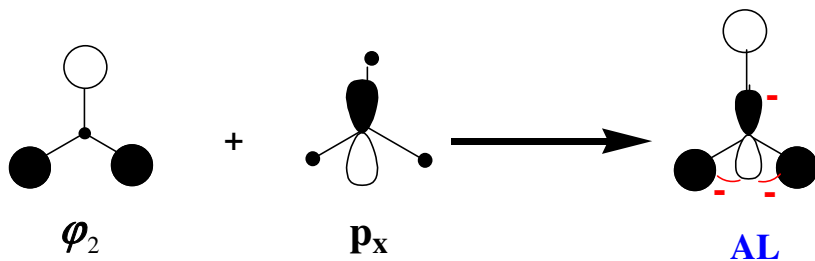
En résumé: trois interactions au 1^{er} ordre

- interaction φ_1 -2s
- interaction φ_2 -p_x.
- Interactions φ_3 -2p_y.
- La p_z reste nonliante

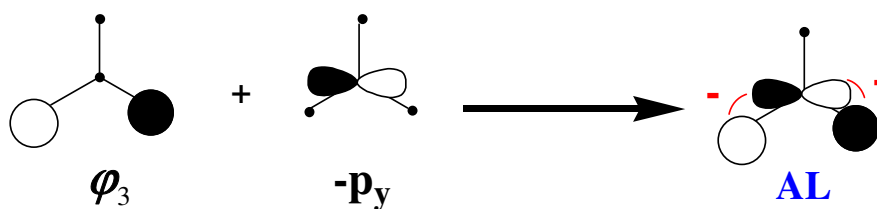
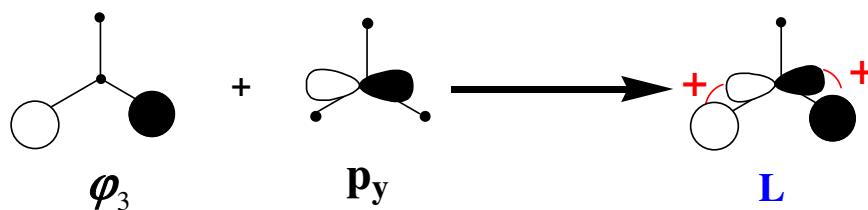
➤ Interaction φ_1 -2s



➤ Intéraction φ_2 - p_x



➤ Intéactions φ_3 - $2p_y$



Approche qualitative

- Les deux OM liantes et antiliantes formées par les deux interactions $\phi_2 - p_x$ et $\phi_3 - p_y$ forment, respectivement, les éléments dégénérés de symétrie e' et e'^* .

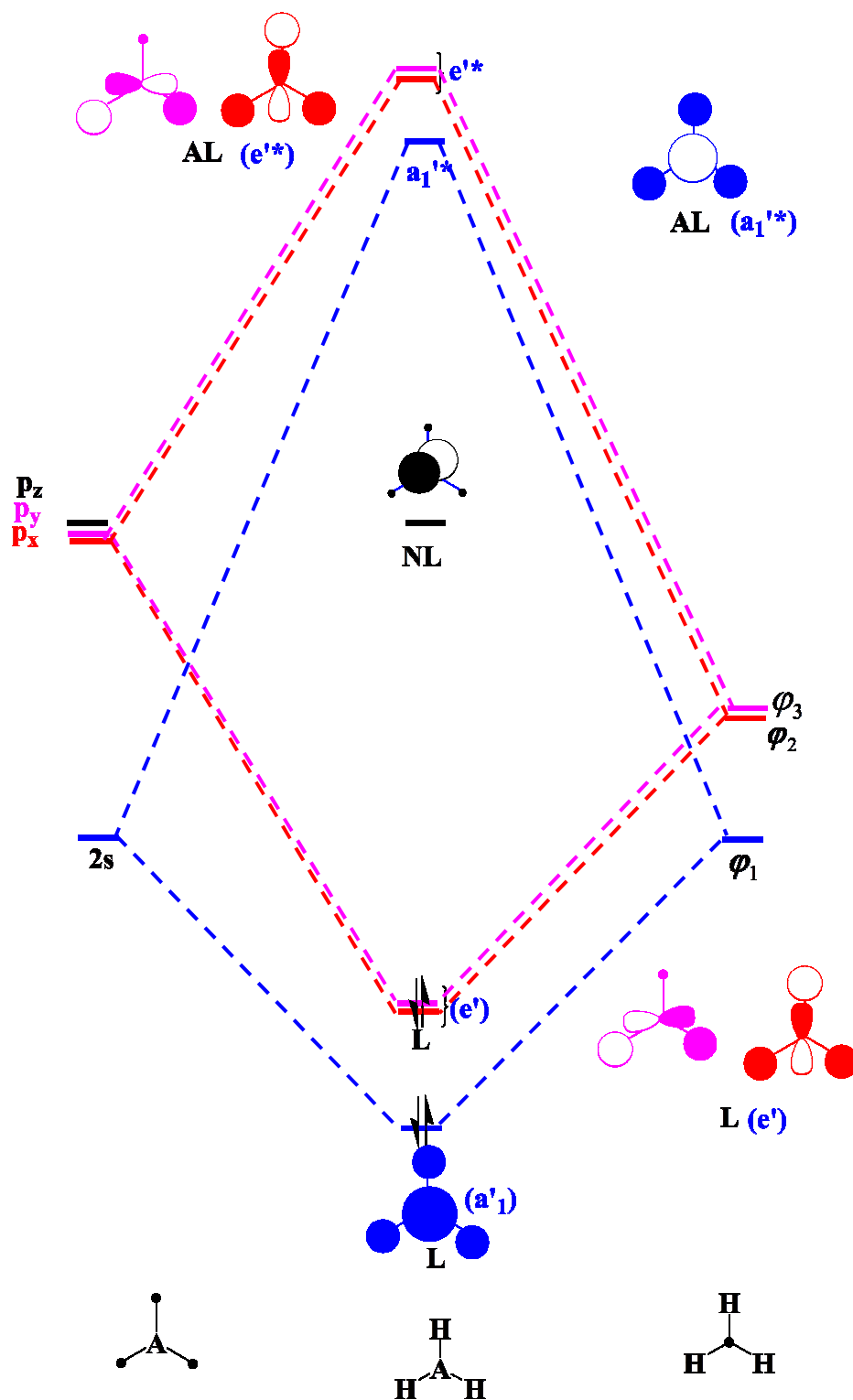
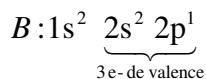


Figure 2.16: Diagramme d'interactions de molécules de type AH_3 planes

Approche qualitative

Exemple d'application: BH_3 

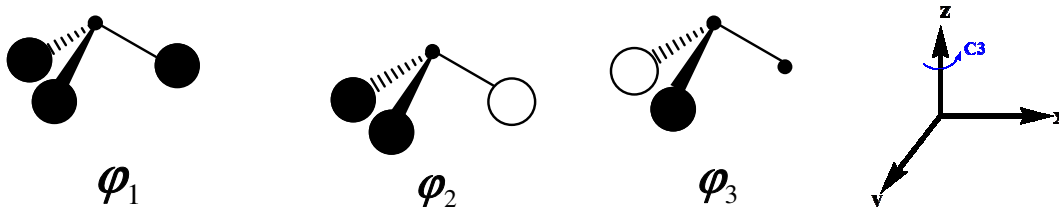
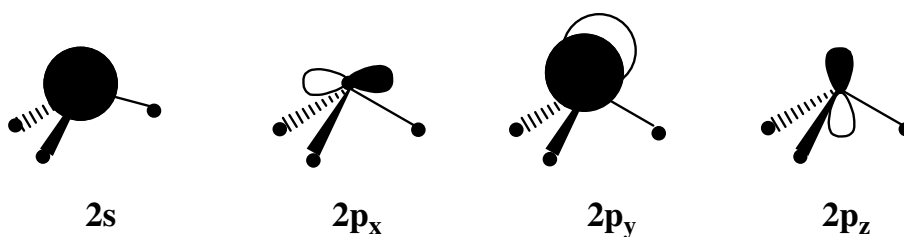
Le fragment H_3 : 3 électrons de valence

} BH_3 : 6 électrons à placer sur le diagramme précédent.

II.5.2 Molécules AH_3 pyramidales (C_{3v})

Les OA utilisées pour la représentation des molécules pyramidales sont identiques à celles utilisées dans le cas de molécules AH_3 planes.

Les symétries des molécules AH_3 pyramidales sont moins nombreuses que celles des AH_3 planes, on perd le plan de la molécule (plan xy). Ceci implique que l'OA 2s des AH_3 pyramidales, peut interagir avec l'OA $2p_z$ qui ne lui est plus orthogonale.

Orbitales associées au fragment H_3 .Orbitales associées au fragment A (l'atome central)

Symétrie des orbitales par rapport au plan xz et à l'axe principal (C3)

	φ_1	φ_2	φ_3	2s	p_x	p_y	p_z
xz	S	S	A	S	S	A	S
C3	S	A	A	S	A	A	S

L'orbitale 2s peut maintenant interagir avec la P_z qui ne lui est plus orthogonale.

Interactions entre :

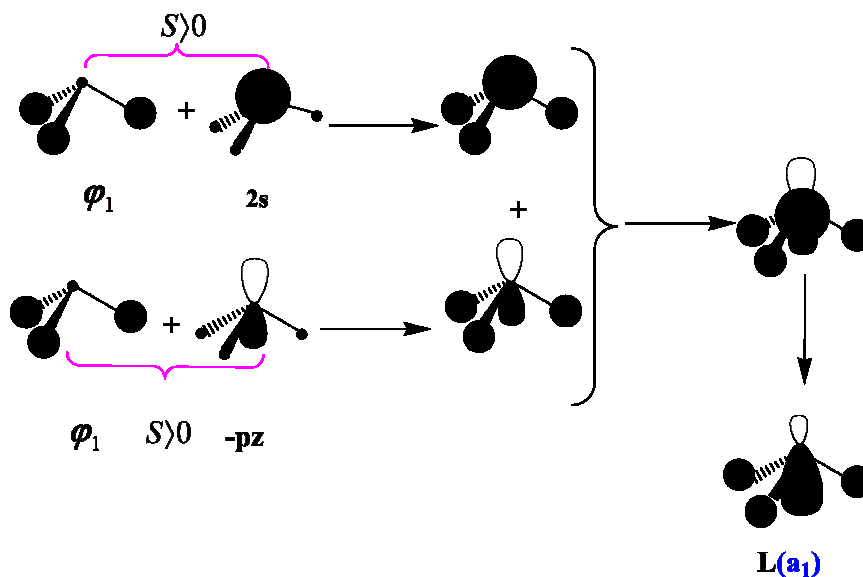
- $2p_y$ et φ_3
- $2p_x$ et φ_2
- $2s, 2p_z$ et φ_1

➤ Interactions $\varphi_1-2s-2p_z$

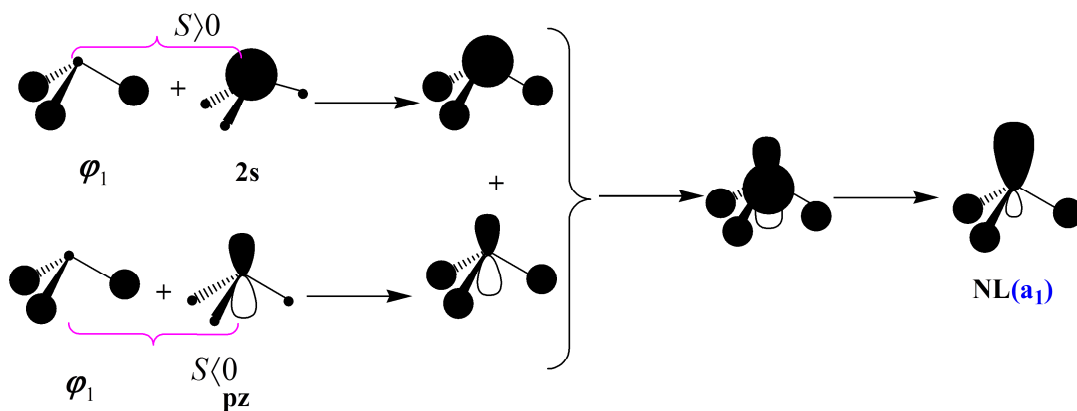
Interaction entre trois orbitales (OA ou bien OM) génère trois OM

- Une OM liante
- Une OM nonliante
- Une OM antiliante.

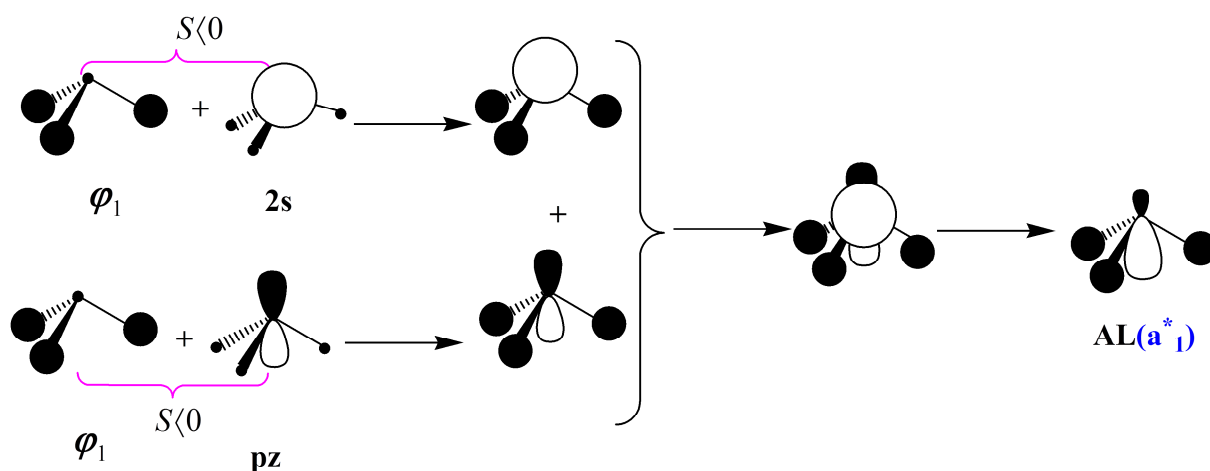
a- Formation d'une OM liante



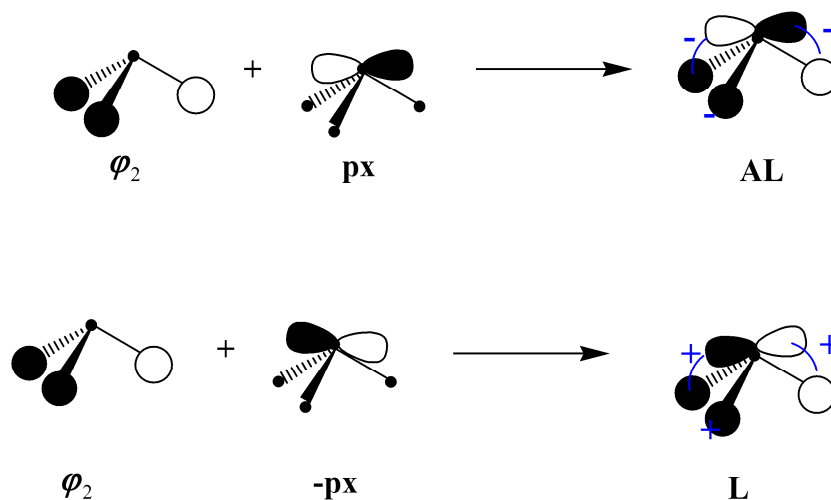
b- Formation d'une OM nonliante



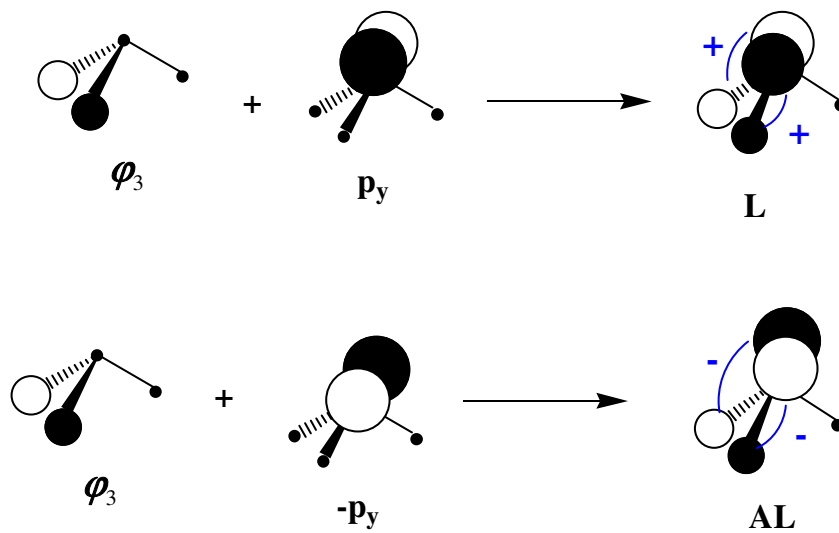
c- Formation d'une OM antiliante



➤ Intéactions φ_2 - p_x



➤ Intéactions φ_3 - p_y



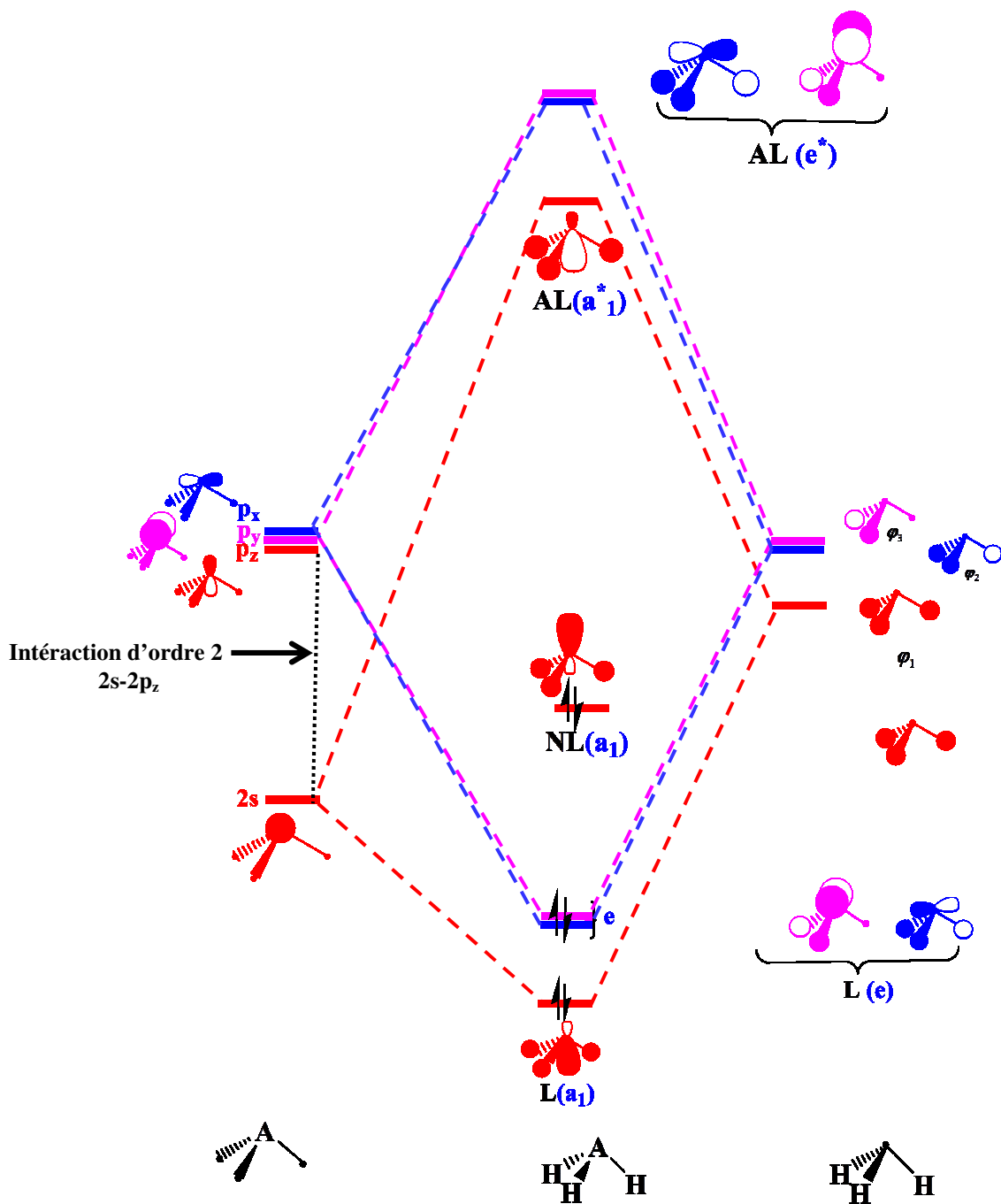
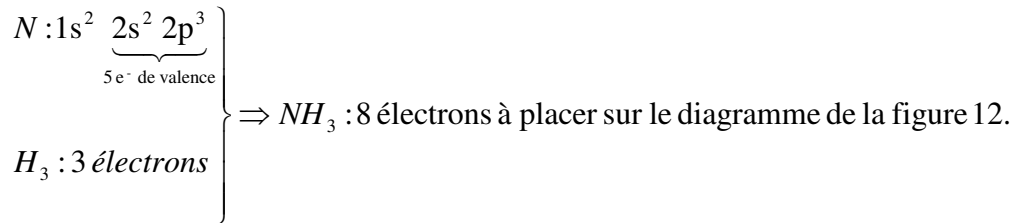


Figure 2.17: Diagramme d'interaction de molécule de type AH_3 pyramidale

Approche qualitative

Exemple d'application: NH₃



$$OL = \frac{1}{2} (6 - 0) = 3 \text{ (3 liaisons entre l'atome N et le fragment } H_3)$$

Existence d'un doublet nonliant centré sur l'atome central.

En bonaccord avec la structure de Lewis.

II.6 Molécules de type AH_4

II.6.1 Construction du groupe H_4

II.6.1.a Construction du fragment H_4 plan carré

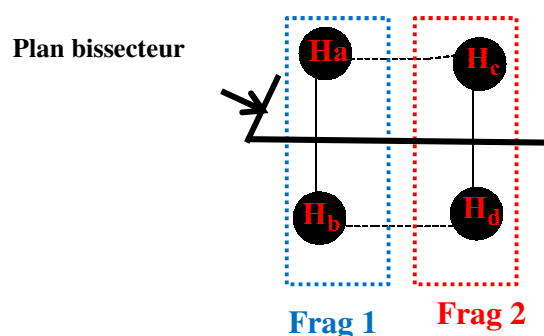
La molécule H_4 plan est totalement fictive. On peut considérer deux géométries possibles, une forme carrée ou une forme rectangulaire.

On considère H_4 comme l'association de deux molécules de H_2 (4 OA 1s au départ qui sont combinées deux à deux pour définir une nouvelle base constituée de deux molécules H_2).

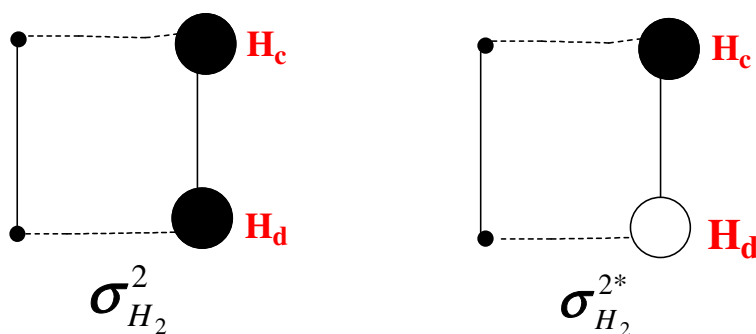
II.6.1.a Construction du fragment H_4 rectangulaire

Element de symétrie

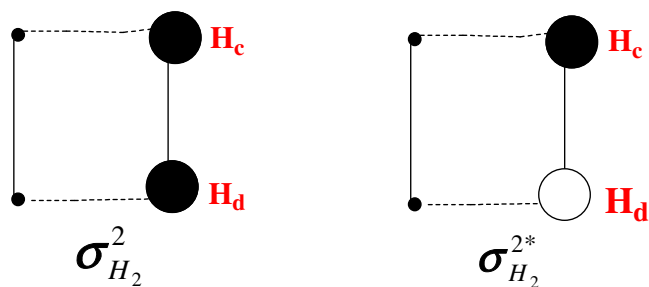
On considère comme élément de symétrie, le plan bissecteur de la molécule.



➤ Orbitales associées aux fragments 1.

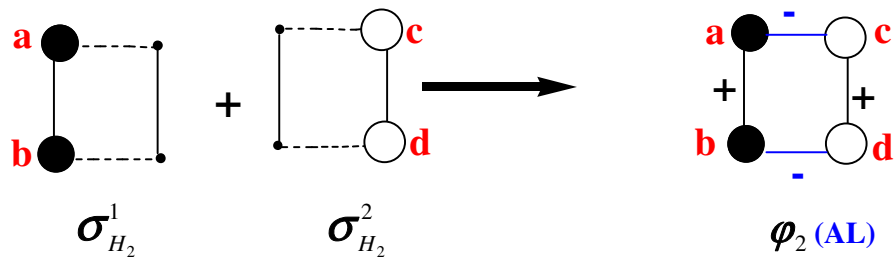
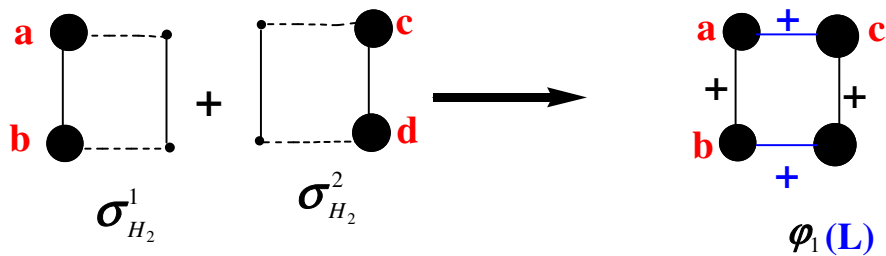


➤ Orbitales associées aux fragments 2

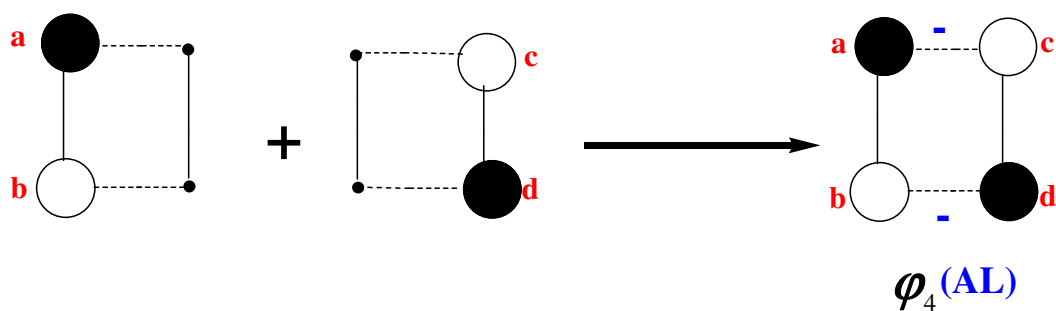
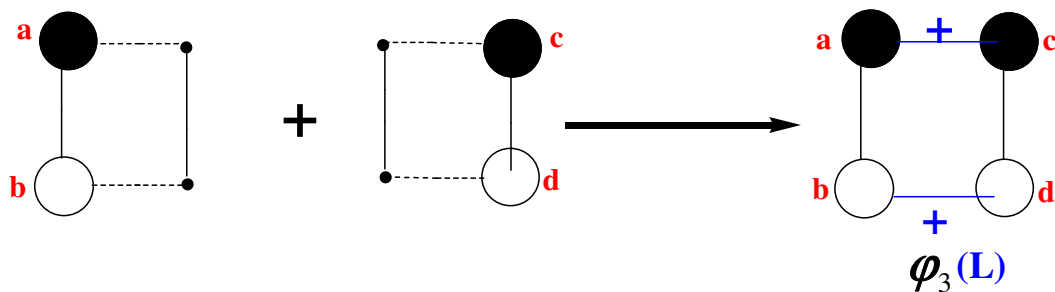


Nous avons deux orbitales dans chaque molécule de H₂, il y'a donc quatre combinaisons possibles qui vont correspondre aux quatre OM de H₄.

➤ Interaction $\sigma_{H_2}^1 - \sigma_{H_2}^2$



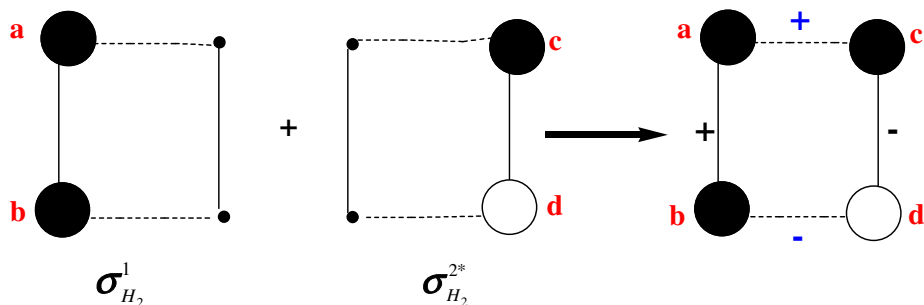
➤ Intéraction $\sigma_{H_2}^{1*} - \sigma_{H_2}^{2*}$



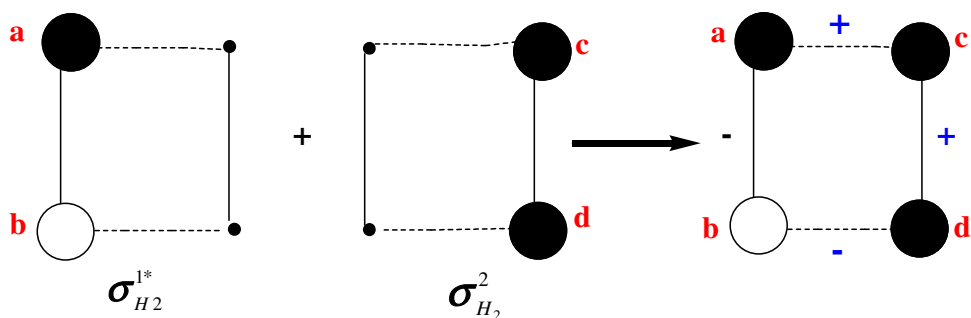
Les orbitales φ_2 et φ_3 sont dégénérées car elles sont identiques par rotation de $\frac{\pi}{2}$.

Approche qualitative

➤ Intéraction $\sigma_{H_2}^1 - \sigma_{H_2}^{2*}$



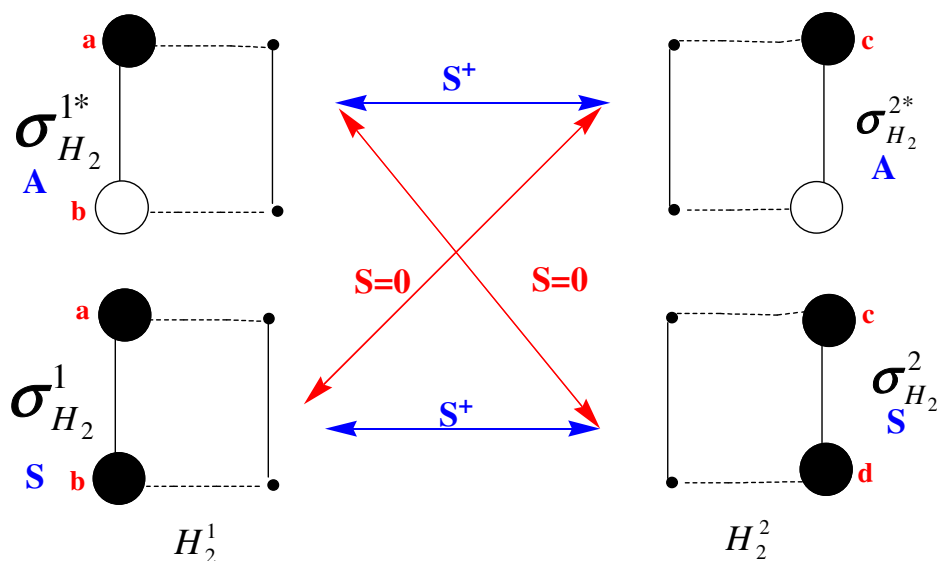
➤ Intéraction $\sigma_{H_2}^{1*} - \sigma_{H_2}^2$



- Le recouvrement de $\sigma_{H_2}^1$ avec $\sigma_{H_2}^2$ est positif de toutes les façons, y compris en diagonal entre H_a et H_d et entre H_b et H_c .
- Concernant $\sigma_{H_2}^{1*}$ avec $\sigma_{H_2}^{2*}$, on voit que le recouvrement est positif sur les cotés mais négatifs si on considère les diagonales internes au cycle. Le recouvrement étant proportionnel à la distance, cette contribution négative est plus faible que les contributions positives.

Approche qualitative

- Par contre, le bilan de recouvrement entre orbitales de symétrie différentes ($\sigma_{H_2}^1$ avec $\sigma_{H_2}^{2*}$ et $\sigma_{H_2}^2$ avec $\sigma_{H_2}^{1*}$) est nul. Si on examine le cas de $\sigma_{H_2}^1$ avec $\sigma_{H_2}^{2*}$, il est clair que le recouvrement positif entre H_a-H_c et H_b-H_c (diagonale) est compensé par le recouvrement négatifs entre H_a-H_d et H_b-H_d .



➤ Symétrie des orbitales par rapport au plan bissecteur

	$\sigma_{H_2}^1$	$\sigma_{H_2}^{1*}$	$\sigma_{H_2}^2$	$\sigma_{H_2}^{2*}$
Plan bissecteur	S	A	S	A

Intéactions:

- $\sigma_{H_2}^1 - \sigma_{H_2}^2$

- $\sigma_{H_2}^{1*} - \sigma_{H_2}^{2*}$

Le schéma orbitalaire général est présenté dans la figure suivante.

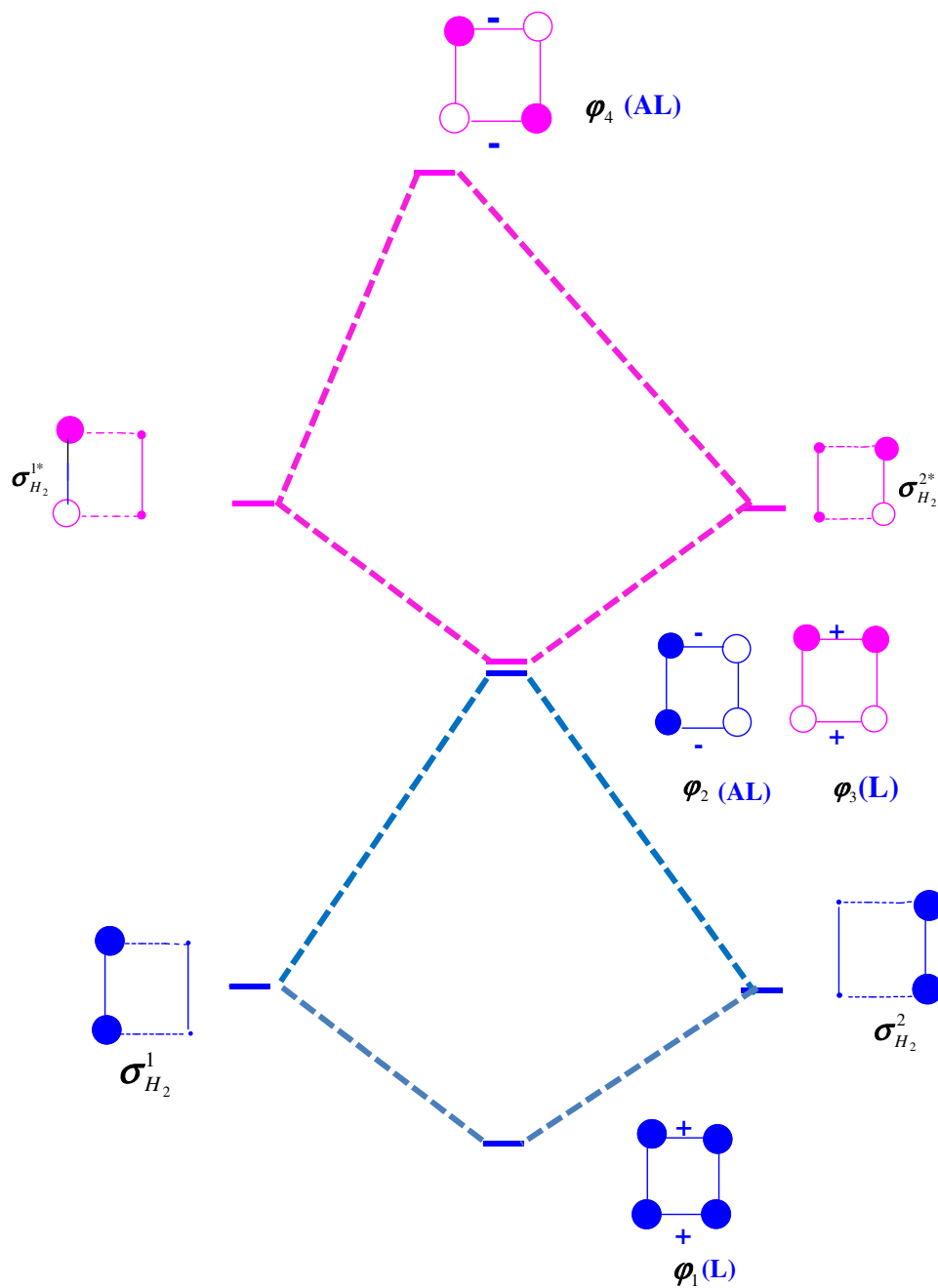


Figure 2.18: Diagramme orbitalaire de la molécule H_4 plan carré.

II.6.1.b Construction du fragment H_4 rectangulaire

On peut déduire le diagramme de la forme rectangulaire, en étirant les distances H_a-H_c et H_b-H_d , ce qui va provoquer une diminution du recouvrement entre les atomes H_a-H_c et H_b-H_d et par conséquent, les niveaux énergétiques φ_2 et φ_3 ne seront plus dégénérés. En effet, le caractère antilient φ_3 devient plus important qu celui de φ_2 , le niveau φ_3 est donc plus haut en énergie (moins stable) que le niveau φ_2 . On peut également dire que le caractère antilient de φ_2 va diminuer car la distance entre H_a-H_c et H_b-H_d augmente. Le même raisonnement s'applique aussi à φ_4 .

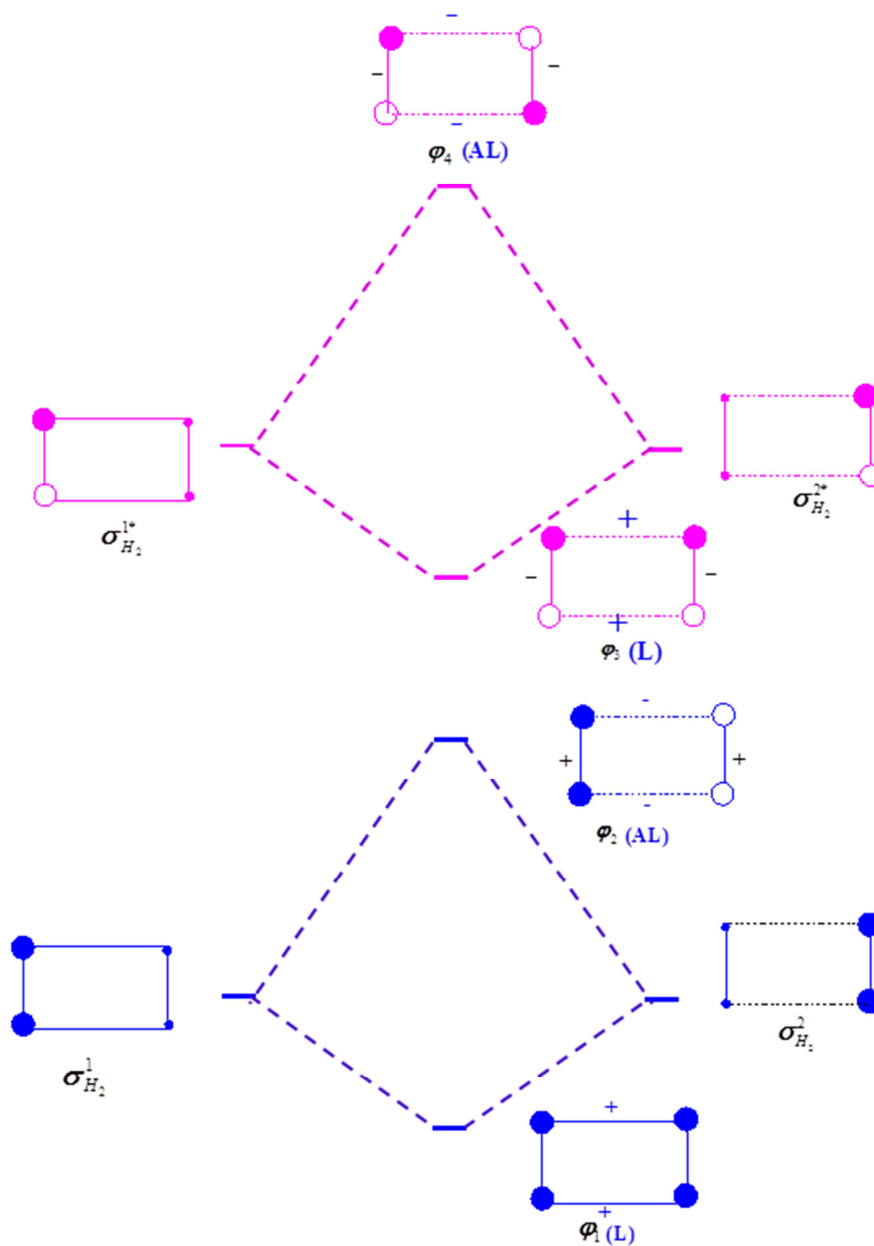
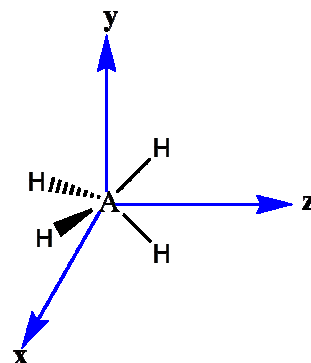


Figure 2.19: Diagramme orbitalaire de la molécule H₄ rectangulaire.

II.6.2 Molécules AH_4 tétraédriques (T_d)

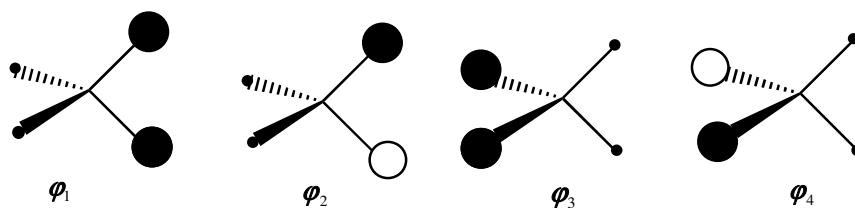
Exemple : CH_4 et SiH_4 son tétraédriques et de symetrie T_d .



Pour construire le diagramme de la molécule AH_4 , on va combiner les OA de l'atome central « A » avec celles du fragment H_4 pyramidal.

La molécule AH_4 sera positionnée de façon à ce que l'atome central soit placé à l'origine du repère; deux atomes d'hydrogène seront dans le plan moléculaire yz et et les deux autres dans le plan xy.

➤ Construction du fragment H_4 pyramidal.



➤ Symétrie des orbitales du fragment H_4 / plans yz et xz.

	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4
yz	S	S	S	A
xz	S	A	S	S

Approche qualitative

On voit bien que φ_1 et φ_3 possèdent la même symétrie. On peut donc combiner ces deux orbitales pour former deux nouvelles OM que l'on appellera σ_{H_4} et $\sigma_{H_4}^*$. L'orbitale antiliante ainsi formée ($\sigma_{H_4}^*$) sera dégénérée avec φ_2 et φ_4 (symétrie T).

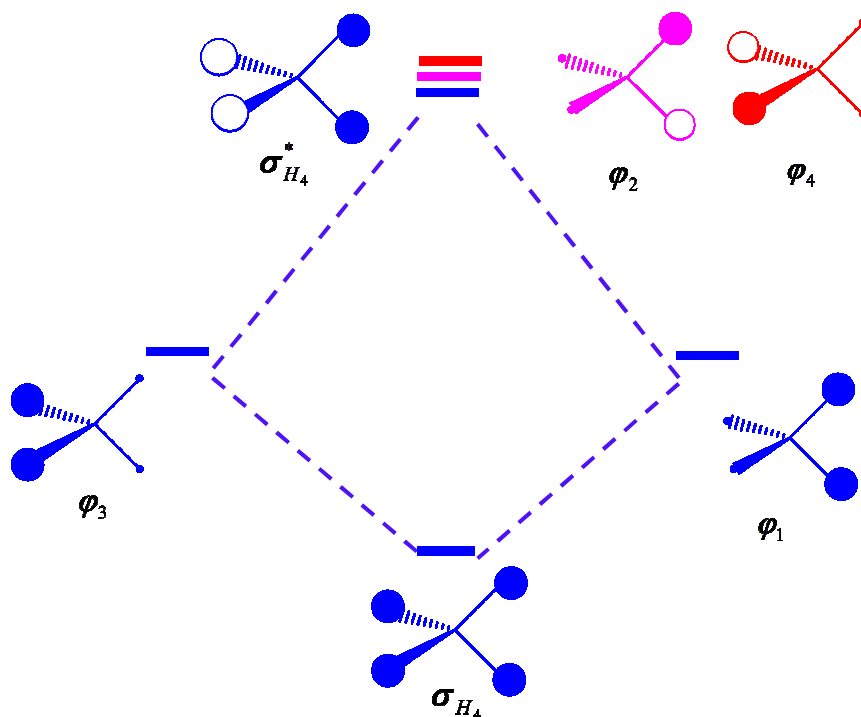
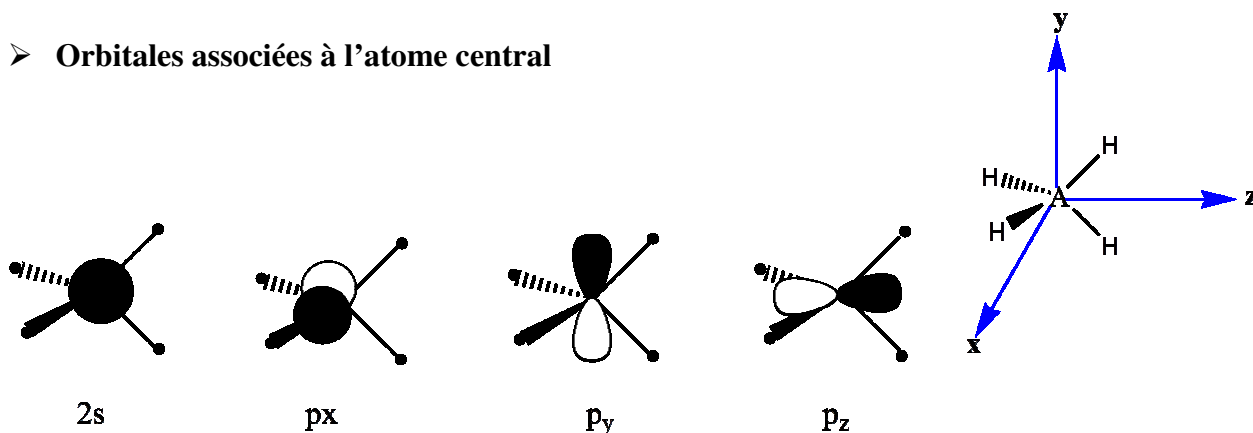


Figure 2.20: OM du fragment H_4 pyramidal.

- On peut maintenant combiner ces quatre orbitales avec celles de l'atome central.

➤ Orbitales associées à l'atome central



➤ Symétrie des orbitales de l'atome central/ aux plans xz et yz

	2s	p_x	p_y	p_z	σ_{H_4}	$\sigma^*_{H_4}$	φ_2	φ_4
Yz	S	A	S	S	S	S	S	A
Xz	S	S	A	S	S	S	A	S

- 1) Intéraction $p_x - \varphi_4$
- 2) Intéraction $p_y - \varphi_2$
- 3) Intéraction $2s - p_z - \sigma_{H_4} - \sigma^*_{H_4}$

La prise en compte de ces deux éléments de symétrie (plans yz et xz) ne suffit pas pour lever l'ambiguïté concernant les quatre orbitales ($2s$, p_z , σ_{H_4} et $\sigma^*_{H_4}$)

Il faudrait donc considérer un autre élément de symétrie supplémentaire pour faire la distinction entre ces orbitales. On pourrait considérer l'axe C_3 qui passe par l'un des sommets du tétraèdre.

➤ Symétrie/ C_3

	2s	p_z	σ_{H_4}	$\sigma^*_{H_4}$
C_3	S	A	S	A

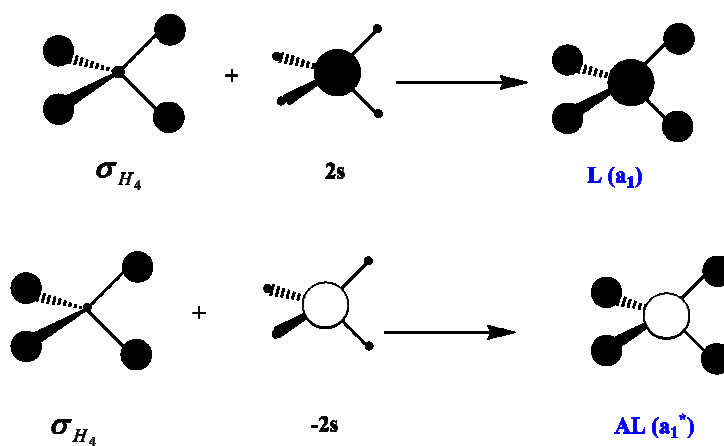
Une interaction à 4 orbitales est réduite à deux interaction entre deux orbitales.

- Interactions $2s-\sigma_{H_4}$
- Interaction $p_z-\sigma^*_{H_4}$

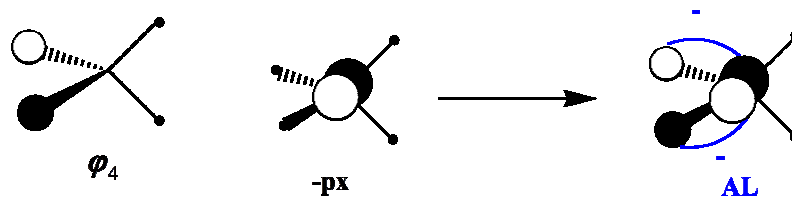
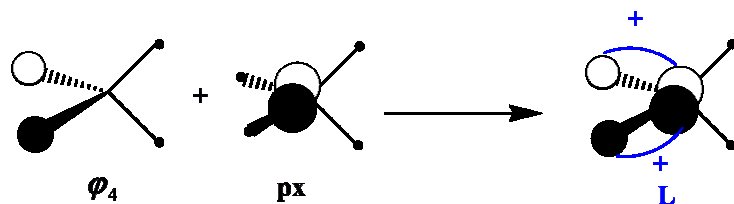
En résumé

- Interactions $2s-\sigma_{H_4}$
- Interaction $p_x-\phi_4$
- Interaction $p_y-\phi_2$
- Interaction $p_z-\sigma^*_{H_4}$

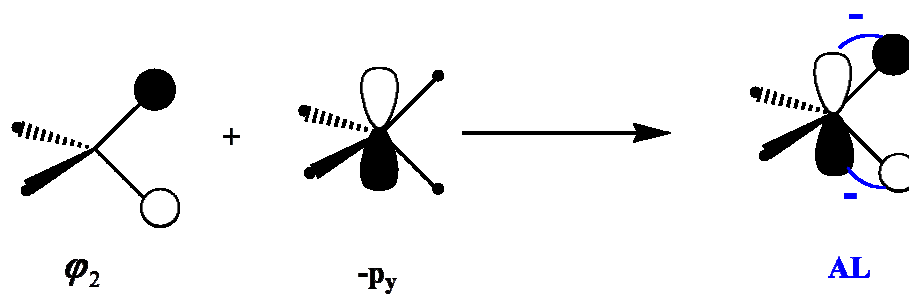
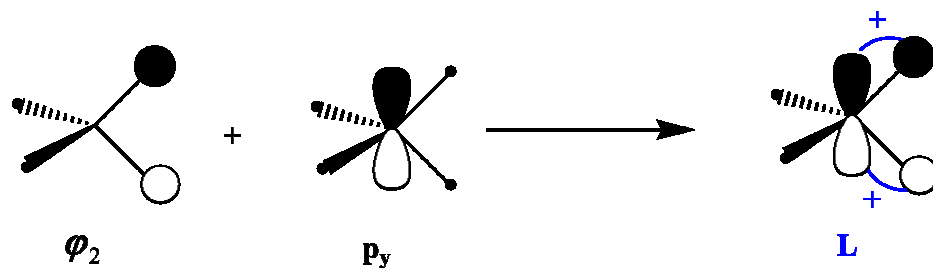
➤ Interaction $2s-\sigma_{H_4}$



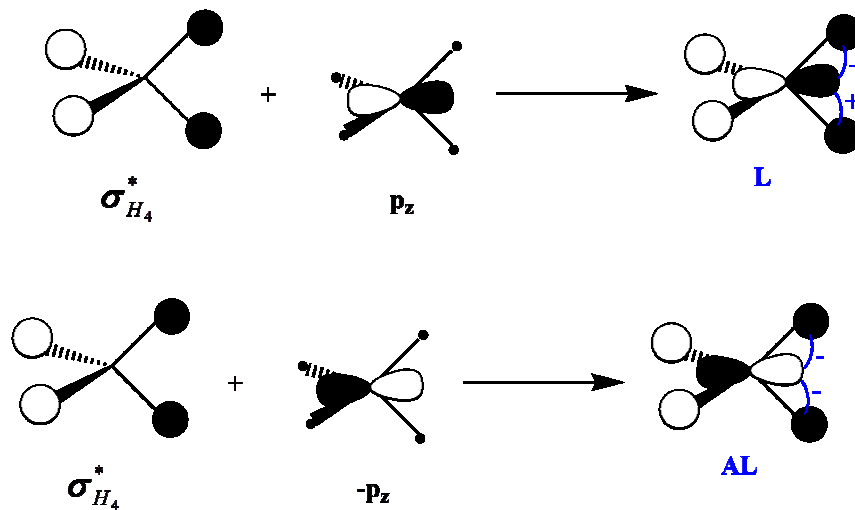
➤ Intéraction p_x - φ_4



➤ Intéraction p_y - φ_2



➤ Intéraction p_z - $\sigma_{H_4}^*$



Le diagramme d'interactions de molécules de type AH₄ tétraédrique est représenté sur la figure 2.21.

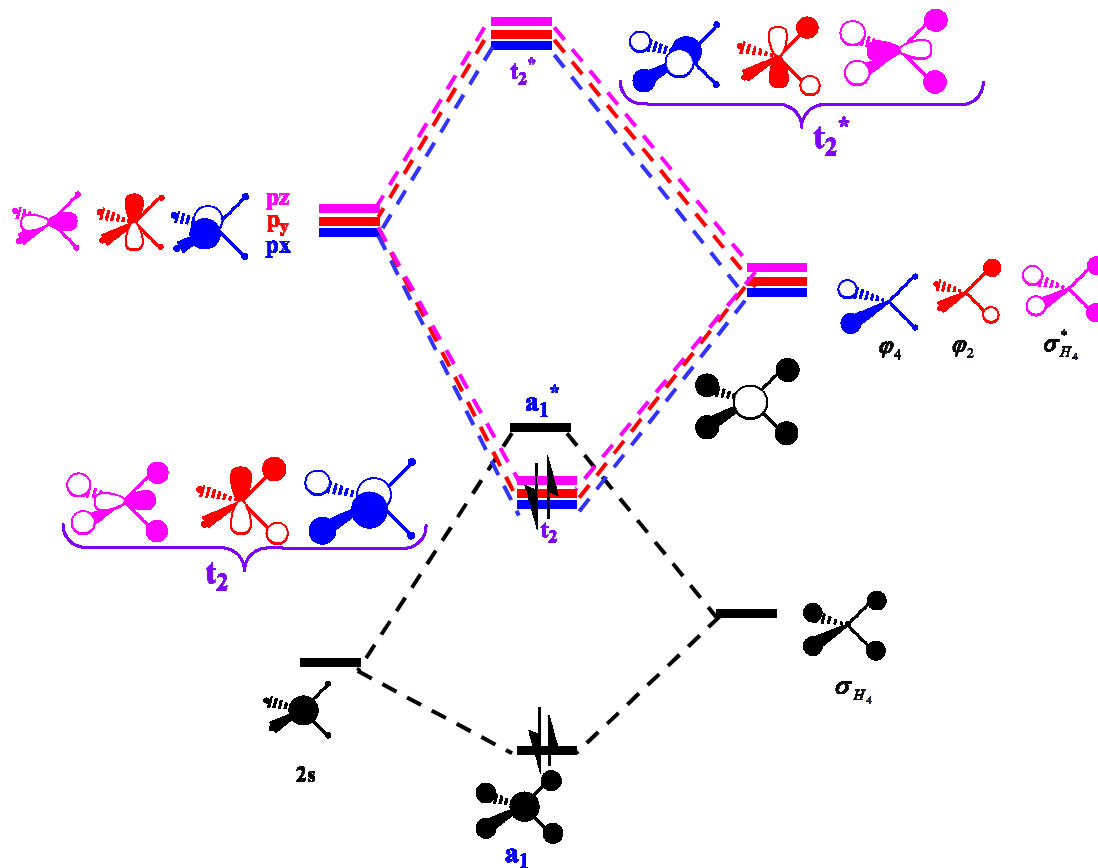


Figure 2.21: Diagramme d'interactions de molécules AH₄ pyramidales.

Dans le cas du méthane, on doit placer 8 électrons de valence. Les quatre premières OM sont occupées ce qui correspond bien aux 4 liaisons CH.

$$OL = \frac{1}{2}(8 - 0) = 4 \Rightarrow 4 \text{ liaisons entre l'atome central et le fragment H}_4.$$

Chapitre III

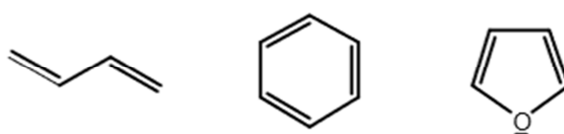
Méthode de Huckel simple :

Approche quantitative.

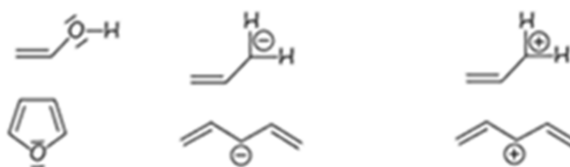
III.1 Introduction

La méthode de Huckel est une méthode empirique qui ne tient en compte que les électrons π , elle permet d'exprimer rapidement la forme des OM des systèmes π conjugués.

On dit qu'on a conjugaison lorsque la molécule présente une alternance de liaisons simples et doubles, la double liaison peut être remplacée par un doublet libre ou plus rarement par une lacune. Donc les liaisons π sont partiellement délocalisées le long des simples liaisons qui acquièrent ainsi un certain caractère de double liaison, les doubles liaisons se trouvent affaiblies.

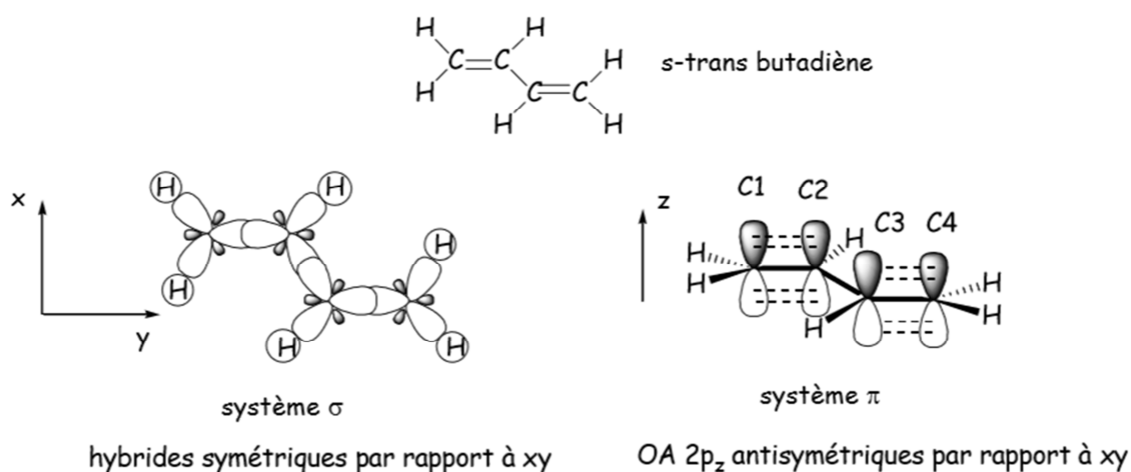


La notion de conjugaison s'étendra aussi aux systèmes comprenant une paire libre, on pourra aussi rencontrer le cas de cations (présence d'une OM vacante) et anions (l'anion possède une paire libre).



- Les atomes participant au système conjugué sont coplanaires (plan de la molécule xy).
- Chaque atome de carbone utilise trois orbitales hybrides pour construire le système σ avec ses trois voisins, ces trois orbitales hybrides résultent de la combinaison de deux orbitales p_x et p_y avec l'orbitale $2s$. ces trois hybrides sont coplanaires et font entre elles des angles de 120° , elles sont symétriques par rapport au plan de la molécule (plan xy) et constituent le système σ .

- Pour construire le système π , les atomes de carbone utilisent leur orbitales $2p_z$ qui sont orthogonales au plan de la molécule. Le recouvrement latéral entre deux OM $2p_z$ constitue le système π , ces orbitales sont antisymétriques par rapport au plan de la molécule. Les systèmes σ et π sont donc orthogonaux.

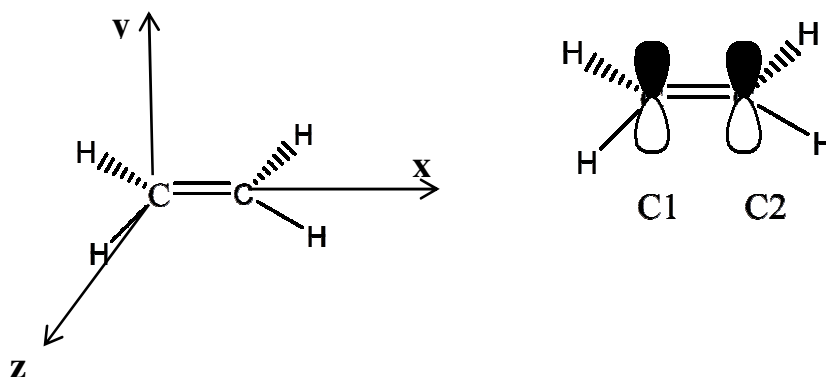


III.2 Approximations

- Les intégrales de résonance H_{ij} , ne seront prises en compte que lorsque les deux atomes i et j considérés seront voisins et considérées comme nulles autrement. Cette approximation n'est pas a priori dramatique dans la mesure où l'on sait que ces intégrales sont fonction de S_{ij} et que le recouvrement est très faible quand les atomes ne sont pas directement liés en raison de la distance qui sépare les noyaux.
- Dans le cas du carbone (par convention, le carbone est utilisé comme référence puisque la plupart des systèmes calculables font intervenir des atomes de carbones), la valeur de l'intégrale H_{ij} est β .
- L'intégrale de recouvrement
 - $S_{ij} = 1$ si $i=j$ (car OA normalisée)
 - $S_{ij} = 0$ si $i \neq j$ (une partie du recouvrement est encore apparente dans l'intégrale H_{ij}).

III.3 Exemple d'application

III.3.1 Molécule de l'éthylène



On considère que chaque atome de carbone participe à la liaison π en fournissant chacun un seul électron. On se retrouve en fait dans le cas de molécule diatomique homonucléaire dans laquelle les deux OA sont les orbitales $2p_z$ (notées φ_1 et φ_2). On pose que chaque OM est une combinaison linéaire des deux orbitales atomiques φ_1 et φ_2 .

La forme du déterminant séculaire sera la même que pour une molécule diatomique.

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{11} - E \end{vmatrix} \begin{vmatrix} C1 \\ C2 \end{vmatrix} = 0$$

On pose $\left\{ \begin{array}{l} H_{11} = H_{22} = \alpha \\ H_{12} = \beta \\ S_{12} = 0 \end{array} \right.$

La résolution de ce déterminant nous donne les valeurs de x , ce qui nous permettra de déduire les valeurs des énergies E_k .

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow (\alpha - E)^2 - \beta^2 = 0$$

$$\text{On pose } x = \frac{\alpha - E}{\beta} \Rightarrow E = \alpha - x\beta$$

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} C1 \\ C2 \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow x^2 - 1 = 0$$

$$\Rightarrow x = \pm 1$$

On obtient pour les deux racines :

$$E_1 = \alpha + \beta$$

$$E_2 = \alpha - \beta$$

α et β sont négatifs, donc plus x_k diminue, e_k diminue et inversement.

- Le fait de négliger le recouvrement conduit :
 - ✓ A ignorer l'amplitude plus importante de la déstabilisation. En fait, avec cette méthode la stabilisation est égale à la déstabilisation.
 - ✓ A modifier les coefficients des OM, on trouve que les coefficients sont identiques dans les deux OM.

Pour déterminer les OM de Hückel, c'est-à-dire les coefficients C_{tk} , nous remplaçons une équation du système séculaire par la condition de normalisation.

$$\langle \varphi_k | \varphi_k \rangle = \left\langle \sum_{t=1}^n C_{tk} \varphi_t \left| \sum_{s=1}^n C_{sk} \varphi_s \right. \right\rangle = 1$$

$$\text{on aura } \sum_{t=1}^n \sum_{s=1}^n C_{tk}^* C_{sk} S_{ts}$$

$$S_{ts} = \begin{cases} 1 & \text{si } t = s \\ 0 & \text{si } t \neq s \end{cases}$$

$$\sum_{t=1}^n \sum_{\substack{s=1 \\ \neq t}}^n C_{tk} C_{sk} \delta_{ts} + \sum_{t=1}^n C_{tk} C_{tk} \delta_{tt} = 1$$

La condition de normalisation devient $\sum_{t=1}^n C_{tk}^2 = 1$

Où n est le nombre d'OA ($2p_z$) formant le système π .

Pour un système à deux électrons π (l'éthylène)

$$\begin{aligned} \langle \varphi_k | \varphi_k \rangle &= \langle C_1 \varphi_1 + C_2 \varphi_2 | C_1 \varphi_1 + C_2 \varphi_2 \rangle \\ &= C_1^2 \underbrace{\langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle}_{S_{11}=1} + C_2^2 \underbrace{\langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle}_{S_{22}=1} + C_1 C_2 \underbrace{\langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle}_{S_{12}=0} = 1 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow C_1^2 + C_2^2 = 1$$

Solution symétrique: $C_1 = C_2$

$$\text{Condition de normalisation } C_1^2 + C_2^2 = 1$$

$$\Rightarrow 2C_1^2 = 1$$

$$\Rightarrow C_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} = C_2$$

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_2) \quad \text{OM liante}$$

Solution antisymétrique $C_2 = -C_1$

Condition de normalisation $C_1^2 + C_2^2 = 1$

$$\Rightarrow C_1^2 + (-C_1)^2 = 1$$

$$\Rightarrow C_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} = -C_2$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2) \quad \text{OM antiliante}$$

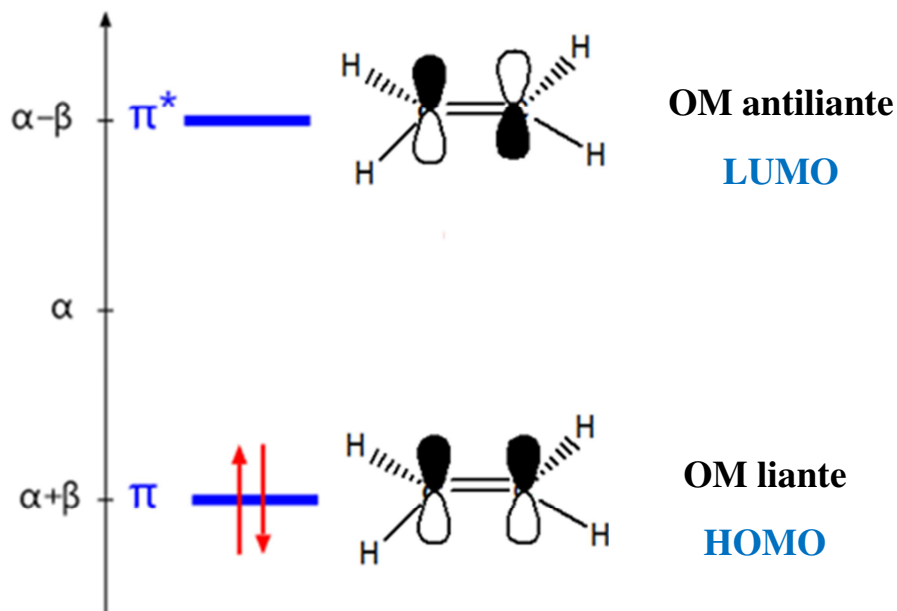
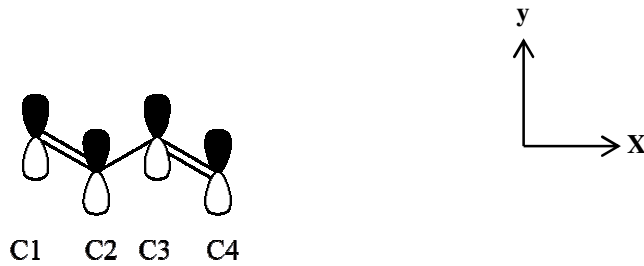


Figure 3.1: Niveaux énergétiques des OM Π de l'éthylène.

$$E_{\pi(\text{éthylène})} = 2E_1 = 2\alpha + 2\beta$$

III.3.2 Le butadiène

On considère que chaque atome de carbone participe au système π en fournissant un électron par son orbitale $2p_z$ orthogonale au plan de la molécule (plan xy).



Butadiène

L'orbitale moléculaire du système sera constituée d'une combinaison linéaire des 4 OA $2p_z$.

$$\psi_i = c_{i1}\phi_1 + c_{i2}\phi_2 + c_{i3}\phi_3 + c_{i4}\phi_4$$

Le déterminant séculaire s'écrit :

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} & H_{14} - ES_{14} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - E & H_{23} - ES_{23} & H_{24} - ES_{24} \\ H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & H_{33} - E & H_{34} - ES_{34} \\ H_{41} - ES_{41} & H_{42} - ES_{42} & H_{43} - ES_{43} & H_{44} - E \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} C1 \\ C2 \\ C3 \\ C4 \end{vmatrix} = 0$$

On pose:

$$H_{ii} = \alpha$$

$$H_{ij} = \beta \text{ quand les deux atomes } i \text{ et } j \text{ sont adjacents.}$$

$H_{ij} = 0$ si les deux atomes i et j ne sont pas directement liés.

$$S_{ij} = 1 \text{ si } i = j$$

$$S_{ij} = 0 \text{ si } i \neq j$$

Le déterminant prend alors la forme suivante:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

En posant $x = \frac{\alpha - E}{\beta} \Rightarrow$

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

Les équations séculaires

$$\begin{cases} xC_1 + C_2 = 0 \\ C_1 + xC_2 + C_3 = 0 \\ C_2 + xC_3 + C_4 = 0 \\ C_3 + xC_4 = 0 \end{cases}$$

Solution symétrique

$$C_1 = C_4 ; C_2 = C_3$$

Le système séculaire se réduit à deux équations.

$$\begin{cases} C_1 + (x+1)C_2 = 0 \\ xC_1 + C_2 = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x+1 \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} C_1 \\ C_2 \end{vmatrix} = 0$$

$$x(x+1) - 1 = 0 \Rightarrow x^2 + x - 1 = 0$$

$$\Delta = 5 \Rightarrow \begin{cases} x = 0,618 \\ x = -1,618 \end{cases}$$

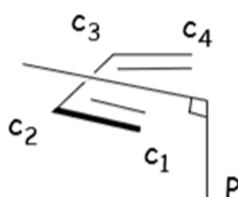
D'après le changement de variable $x = \frac{\alpha - E}{\beta} \Rightarrow E_i = \alpha - x_i \beta$

pour $x = 0,618 \rightarrow E = \alpha - 0,618\beta$

pour $x = -1,618 \rightarrow E = \alpha + 1,618\beta$

Détermination des coefficients C_i

La molécule de butadiène possède un plan de symétrie P, un axe C2 et un centre de symétrie i



Les opérations de symétrie font correspondre les atomes 1 et 4, d'une part, 2 et 3 de l'autre part.

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

Le système séculaire se réduit à deux équations.

$$\begin{cases} xC_1 + C_2 = 0 \Rightarrow C_2 = -xC_1 \\ C_1 + (x+1)C_2 = 0 \end{cases}$$

En tenant compte de la condition de normalisation : $C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + C_4^2 = 1$

Avec $C_1 = C_4$ et $C_2 = C_3$.

On aura:

$$\begin{aligned} C_1^2 + C_2^2 &= \frac{1}{2} \Rightarrow C_1^2 + (-xC_1)^2 = \frac{1}{2} \\ &\Rightarrow (x^2 + 1)C_1^2 = \frac{1}{2} \end{aligned}$$

➤ **Pour $x=0,618$** $C_1 = 0,601$; $C_2 = -0,371$

$$\psi_3 = 0,601\phi_1 - 0,371\phi_2 - 0,371\phi_3 + 0,618\phi_4 \quad E_3 = \alpha - 0,618\beta$$

➤ Pour $x = -1,618$ $C_1 = 0,371$; $C_2 = 0,6$

$$\psi_1 = 0,371\phi_1 + 0,6\phi_2 + 0,6\phi_3 + 0,371\phi_4 \quad E_1 = \alpha + 1,618\beta$$

Solution antisymétrique

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

Le système séculaire se réduit à deux équations.

$$\begin{cases} xC_1 + C_2 = 0 \\ C_1 + (x-1)C_2 = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x-1 \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} C_1 \\ C_2 \end{vmatrix} = 0$$

$$x(x-1) - 1 = 0 \Rightarrow x^2 - x - 1 = 0 \quad \Delta = 5 \Rightarrow \begin{cases} x = 1,618 \\ x = -0,618 \end{cases}$$

Détermination des coefficients C_i

En tenant compte de la condition de normalisation :

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

Avec $C_4 = -C_1$ et $C_3 = -C_2$.

$$C_1^2 + C_2^2 = \frac{1}{2}$$

Equations séculaires

$$\begin{cases} xC_1 + C_2 = 0 \Rightarrow C_2 = -xC_1 \\ C_1 + (x-1)C_2 = 0 \end{cases}$$

$$\begin{aligned} C_1^2 + C_2^2 = \frac{1}{2} &\Rightarrow C_1^2 + (-xC_1)^2 = \frac{1}{2} \\ &\Rightarrow (x^2 + 1)C_1^2 = \frac{1}{2} \end{aligned}$$

➤ Pour $x = 1,618$ $C_1 = 0,371$; $C_2 = -0,60$

$$\psi_4 = 0,371\phi_1 - 0,60\phi_2 + 0,6\phi_3 - 0,371\phi_4 \quad E_4 = \alpha - 1,618\beta$$

➤ Pour $x = -0,618$ $C_1 = 0,60$; $C_2 = 0,371$

$$\psi_2 = 0,6\varphi_1 + 0,371\varphi_2 - 0,371\varphi_3 - 0,6\varphi_4 \quad E_2 = \alpha + 0,601\beta$$

En résumé :

$$\psi_1 = 0,37\varphi_1 + 0,60\varphi_2 + 0,60\varphi_3 + 0,37\varphi_4$$

$$\psi_2 = 0,60\varphi_1 + 0,37\varphi_2 - 0,37\varphi_3 - 0,60\varphi_4$$

$$\psi_3 = 0,60\varphi_1 - 0,37\varphi_2 - 0,37\varphi_3 + 0,60\varphi_4$$

$$\psi_4 = 0,37\varphi_1 - 0,60\varphi_2 + 0,60\varphi_3 - 0,37\varphi_4$$

Le diagramme orbitalaire est représenté sur la figure ci-dessous :

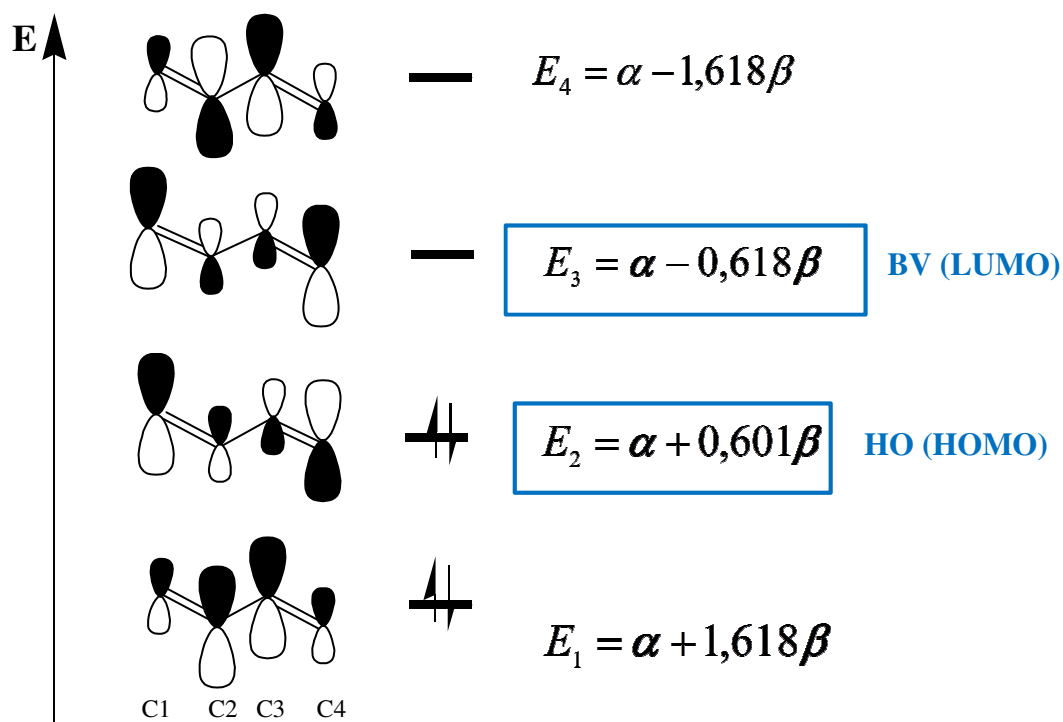
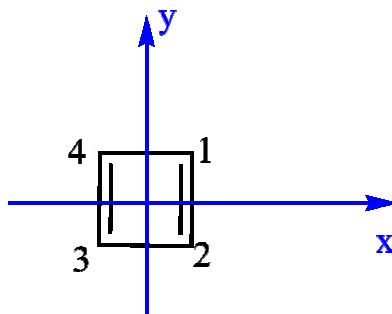


Figure 3.2: Diagramme des énergies π du butadiène

$$E_{\pi(\text{butadiène})} = 2E_1 + 2E_2 = 4\alpha + 4,472\beta$$

III.3.2 Le Cyclobutadiène



- On considère que le système π est composé des quatre orbitales $2p_z$ orthogonales au plan de la molécule.
- On numérote ces orbitales de 1 à 4, les autres orbitales p et s forment le système σ , leur énergie étant inférieure à celles des orbitales moléculaires π .
- On écrit le déterminant séculaire.

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} & H_{14} - ES_{14} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & H_{23} - ES_{23} & H_{24} - ES_{24} \\ H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & H_{33} - ES_{33} & H_{34} - ES_{34} \\ H_{41} - ES_{41} & H_{42} - ES_{42} & H_{43} - ES_{43} & H_{44} - ES_{44} \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} C1 \\ C2 \\ C3 \\ C4 \end{vmatrix} = 0$$

Selon les approximations de la méthode de Hückel

$$H_{ii} = \alpha_i$$



$$H_{ij} = \begin{cases} \beta & \text{si les atomes } i \text{ et } j \text{ sont directement liés} \\ 0 & \text{si les atomes } i \text{ et } j \text{ ne sont pas directement liés} \end{cases}$$

$$S_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases}$$

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} C1 \\ C2 \\ C3 \\ C4 \end{vmatrix} = 0$$

posons $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$, on obtient le déterminant simplifié :

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

Première solution

Sx

Sy

$$C1 = C2$$

$$C4 = C1$$

$$C3 = C4$$

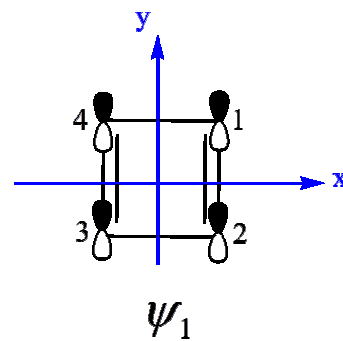
$$C3 = C2$$

$$\underbrace{C1 = C2 = C3 = C4}$$

$$\text{Condition de normalisation} \Rightarrow C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + C_4^2 = 1$$

$$4 C_1^2 = 1 \Rightarrow C_1 = \frac{1}{2}$$

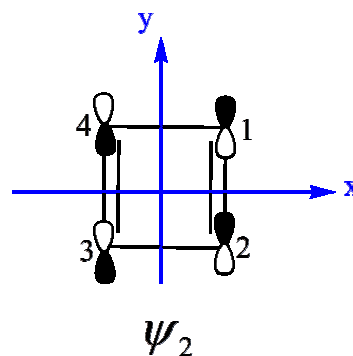
$$\psi_1 = \frac{1}{2}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4)$$



Deuxième solution

Sx	Ay
$C1 = C2$	$C4 = -C1$
$C3 = C4$	$C3 = -C2$
$\underbrace{C1 = C2 = -C3 = -C4}$	

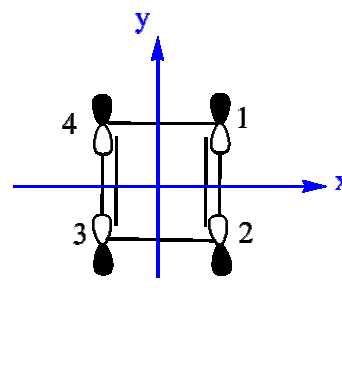
$$\psi_2 = \frac{1}{2}(\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4)$$



Troisième solution

Ax	Sy
$C2 = -C1$	$C4 = C1$
$C4 = -C3$	$C3 = C2$
$\underbrace{C1 = -C2 = -C3 = C4}$	

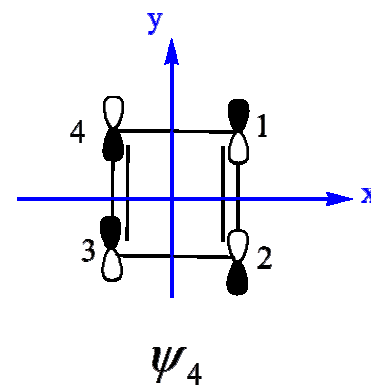
$$\psi_3 = \frac{1}{2}(\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_4)$$



Quatrième solution

Ax	Ay
$C2 = -C1$	$C4 = -C1$
$C4 = -C3$	$C3 = -C2$
$\underbrace{C1 = -C2 = C3 = -C4}$	

$$\psi_4 = \frac{1}{2}(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4)$$



➤ Calcul des valeurs de x (énergies)Première solution

Sx Sy

C1=C2=C3=C4

Equations séculaires : $(x+2)C_1 = 0 \Rightarrow x = -2$

$E_1 = \alpha + 2\beta$

Deuxième solution

Sx Ay

C1=C2=-C3=-C4

Equations séculaires : $x C_1 + C_1 - C_1 = 0 \Rightarrow x = 0$

$E_2 = \alpha$

Troisième solution

Ax Sy

C1=-C2=-C3=C4

Equations séculaires : $x C_1 - C_1 + C_1 = 0 \Rightarrow x = 0$

$E_3 = \alpha$

Quatrième solution

Ax Ay

C1=-C2=C3=-C4

Equations séculaires : $x C_1 - C_1 - C_1 = 0 \Rightarrow (x-2)C_1 = 0 \Rightarrow x = +2$

$E_4 = \alpha - 2\beta$

Remarque:

- Les valeurs négatives de x, correspondent aux OM liantes.
- Les valeurs nulles aux OM non liantes.
- Les valeurs positives, aux antiliantes.

D'après la règle de Hund, les quatre électrons π du cyclobutadiène occupent les niveaux énergétiques montrés sur la **figure 3.3**.

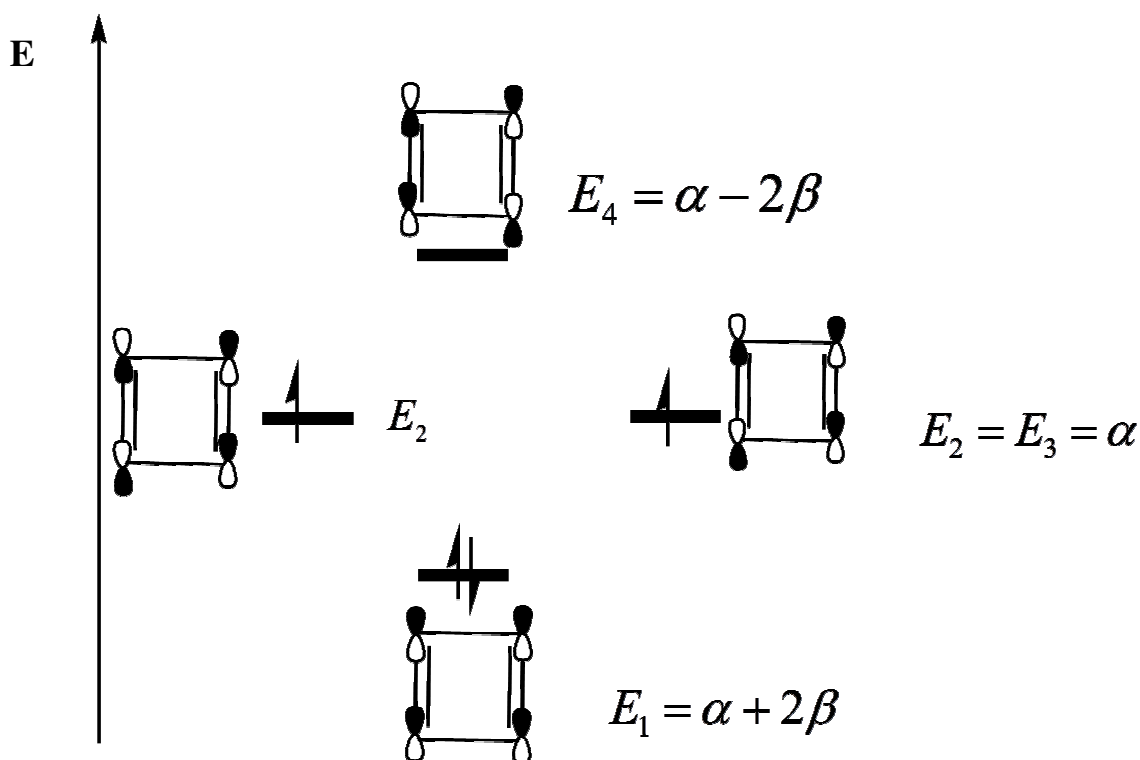


Figure 3.3 : Diagramme des niveaux énergétiques du cyclobutadiène

$$\begin{aligned}
 E_{(\pi)butadiène} &= 2E_1 + E_2 + E_3 \\
 &= 4\alpha + 4\beta = 2E_{ethylène}
 \end{aligned}$$

- Le cyclobutadiène se décompose spontanément en deux molécules d'acétylène.
- Le placement des électrons sur le diagramme des OM, montre que le cyclobutadiène est un triplet et qu'il est un biradical. Pour cette raison (biradical) le cyclobutadiène est peu stable et hautement réactif.

NB: $E_{butadiène} < E_{cyclobutadiène}$ donc la forme linéaire est plus stable que la forme cyclique.

III.4 Formalisme de la méthode de Huckel dans le cas des hétéroatomes

La méthode de Hückel peut être étendue à d'autres atomes tels que les halogènes et les hétéroatomes.

III.4.1. Approximations

- $h_{tt} = \alpha_t$ dépend de l'électronégativité de l'atome t.

$$\begin{cases} t = C \Rightarrow \alpha_t = \alpha_0 \\ t \neq C \Rightarrow \alpha_t = \alpha_0 + h_t \beta_0 \end{cases}$$

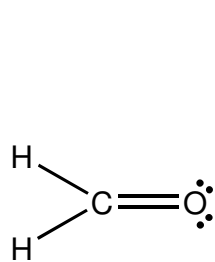
- $h_{st} = \beta_{st}$ (s, t) chimiquement liés

$$\begin{cases} (s, t) = (C, C) \Rightarrow h_{st} = \beta_0 \\ (s, t) \neq (C, C) \Rightarrow h_{st} = k_{st} \beta_0 \end{cases}$$

k_{st} : Paramètre de liaison

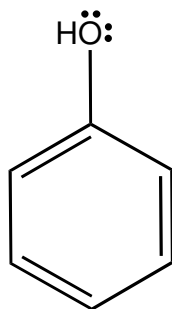
- ❖ Pour la résolution des équations de Hückel (détermination des énergies et des orbitales correspondantes C_{tk}), nous procédons de la même façon que pour les hydrocarbures conjugués, en utilisant la symétrie si c'est possible.
- ❖ La contribution des atomes est différente, on pourra vérifier à l'aide de la structure de Lewis que quand l'hétéroatome est doublement lié, il contribue comme un donneur à un seul électron comme le carbone; alors que quand il est simplement lié, il contribue à deux électrons par sa paire libre.

Par exemple, dans le formaldéhyde, l'oxygène contribue avec un seul électron au système π alors que dans un phénol, il contribue avec deux électrons.



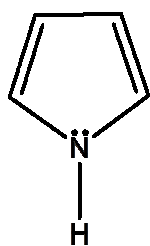
Formaldéhyde

Participe avec $1e^-$



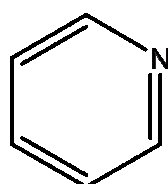
Phénol

Participe avec $2e^-$



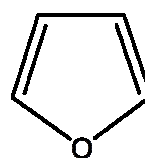
1H-pyrrole

participe avec $2e^-$



pyridine

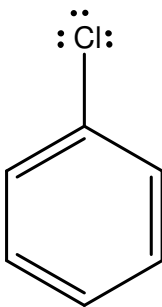
participe avec $1e^-$



Furane

participe avec $2e^-$

- Il faut noter que les halogènes sont considérés comme étant des donneurs à deux électrons par une de leurs paires libres.



1-chlorobenzene

le Cl participe avec $2e^-$

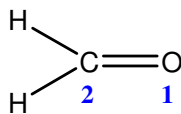
Exemples de paramètres (h_{tt} , k_{st})

atome	$\overset{\bullet}{\text{B}}$	$\overset{\bullet}{\text{C}}$	$\overset{\bullet}{\text{N}}$	$\overset{\bullet\bullet}{\text{N}}$	$\overset{\bullet}{\text{O}}$	$\overset{\bullet\bullet}{\text{O}}$	$\overset{\bullet\bullet}{\text{F}}$
h_t	-0,5	0	0,5	1,5	1	2	3
k_{C-t}	0,8	1	1	0,8	1	0,8	0,4

III.4.2. Exemple d'application

Le formaldéhyde

Examinons la molécule de formaldéhyde $\text{CH}_2=\text{O}$.



La forme générale du déterminant séculaire pour cette molécule est :

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} C_1 \\ C_2 \end{vmatrix} = 0$$

Avec les hypothèses habituelles de la méthode de Hückel, le déterminant séculaire devient :

$$\begin{vmatrix} \alpha_o - E & \beta_{C-o} \\ \beta_{C-o} & \alpha_c - E \end{vmatrix} = 0$$

avec

$$\begin{cases} \alpha_o = \alpha_c + h_o \beta_{C-C} \\ \beta_{C-o} = k_{C-o} \beta_{C-C} \end{cases}$$

On pose $\begin{cases} \alpha_c = \alpha \\ \beta_{C-C} = \beta \end{cases}$

Sur trois paramètres α_o , β_{C-o} et α_c , on ne connaît que l'intégrale coulombienne du carbone α_c dans l'état sp^2 .

- L'intégrale de résonance de la liaison C=O peut être exprimée par l'intégrale de résonance de la liaison C=C.

$$\beta_{12} = \beta_{C=O} = K\beta$$

- L'intégrale coulombienne de l'oxygène s'écrit de la même manière $\alpha_1 = \alpha_o = \alpha + h\beta$
- h et K sont des paramètres empiriques sans dimensions.
- En remplaçant α_1 et β_{12} dans le déterminant précédent et en divisant chaque colonne par β .
- h est positif ou négatif et qui prend en compte la différence d'électronégativité (β est toujours négatif).

$$\begin{vmatrix} \frac{\alpha + h_o \beta - E}{\beta} & \frac{k_{C-o} \beta}{\beta} \\ \frac{k_{C-o} \beta}{\beta} & \frac{\alpha - E}{\beta} \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \begin{vmatrix} \frac{\alpha - E}{\beta} + h_o & k_{C-o} \\ k_{C-o} & \frac{\alpha - E}{\beta} \end{vmatrix} = 0$$

Posons $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$ on aura $\begin{vmatrix} x + h_o & k_{C-o} \\ k_{C-o} & x \end{vmatrix} = 0$

- ❖ L'atome d'oxygène est doublement lié au carbone, donc il participe au système π

avec un seul électron.
$$\begin{cases} h_o = 1 \\ k_{c-o} = 1 \end{cases}$$

$$\begin{vmatrix} x+1 & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad x_1 = -1,618 \quad x_2 = 0,618$$

$$E_1 = \alpha + 1,618\beta$$

$$E_2 = \alpha - 0,618\beta$$

❖ Détermination des coefficients C_i

Equations séculaires

$$(x+1)C_1 + C_2 = 0 \Rightarrow C_2 = -(x+1)C_1$$

Condition de normalisation $C_1^2 + C_2^2 = 1 \Rightarrow [1 + (x+1)^2] = 1$

❖ **Pour $x = -1,618$** $C_1 = 0,850$ $C_2 = 0,525$

❖

$$\psi_1 = 0,850\phi_1 + 0,525\phi_2 \quad E_1 = \alpha + 1,618\beta \quad \text{OM liante}$$

❖ **Pour $x = 0,618$** $C_1 = 0,525$ $C_2 = -0,849$

$$\psi_1 = 0,850\phi_1 + 0,525\phi_2 \quad E_1 = \alpha + 1,618\beta \quad \text{OM antiliante}$$

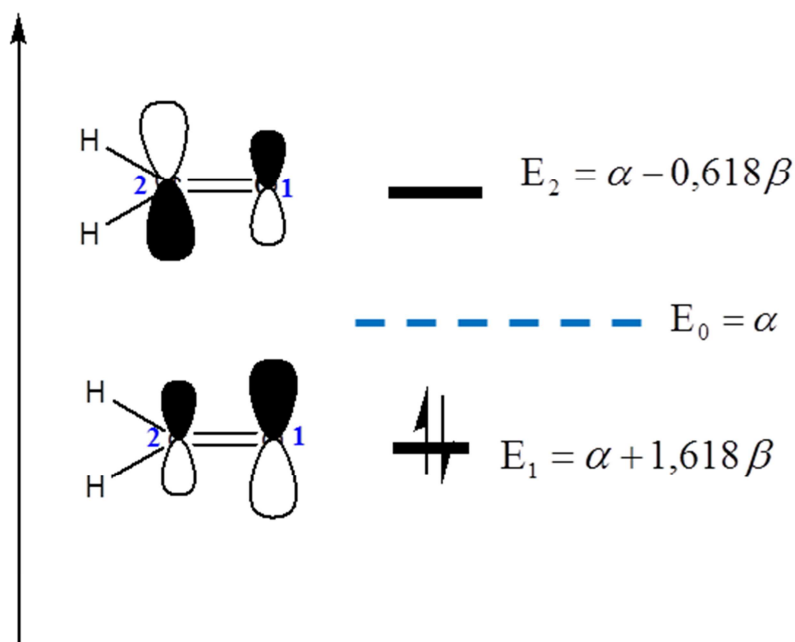


Figure 3.4: Diagramme énergétique de la molécule de formaldéhyde.

$$E_{\pi}(\text{formaldéhyde}) = 2(\alpha + 1,618\beta) = 2\alpha + 3,236\beta$$

NB : l'augmentation de l'électronégativité d'un atome a pour effet le gonflement de l'orbitale moléculaire liante sur les orbitales atomiques de cet atome; pour les OM antiliantes l'effet est le contraire (gonflement de l'OM sur l'OA le moins électronégatif). Autrement dit : l'OM liante est centralisée sur l'atome le plus électronégatif (l'atome O) alors que l'OM antiliante est portée sur l'atome le plus électropositif (l'atome C).

III.5. Description des molécules conjuguées au moyen de la méthode de Huckel.

III.5.1. Description électronique

a- Densité électronique

La densité électronique totale créée par les électrons π d'une molécule conjuguée s'écrit, dans l'approximation LCAO :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^2 d\tau = \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{k=1}^m n_k \psi_k^2 d\tau = \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{k=1}^m n_k (C_{tk} \varphi_t)^2 d\tau$$

$$= \sum_{k=1}^m n_k (C_{tk}^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_t^2 d\tau + \sum_t \sum_{s \neq t} C_{tk} C_{sk} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_t \varphi_s d\tau) = N \dots \dots \dots (1)$$

n_k : est le nombre d'électrons de la $k^{\text{ième}}$ OM.

N : est le nombre total d'électrons π de la molécule.

C_{tk} : coefficients associés aux orbitales atomiques.

φ_t et φ_s Sont orthogonales (hypothèse faite dans la méthode de Hückel), la double somme

$$\sum_t \sum_{s \neq t} C_{tk} C_{sk} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_t \varphi_s d\tau \text{ s'annule.}$$

L'expression (*) se réduit à la somme :

$$\sum_k n_k C_{1k}^2 + \sum_k n_k C_{2k}^2 + \sum_k n_k C_{3k}^2 + \dots = N \dots \dots \dots (2)$$

D'une façon approchée, on peut considérer chaque somme de l'expression (2) comme la contribution des électrons placés sur les orbitales du $k^{\text{ième}}$ atome à la densité électronique.

$$P_{st} = \sum_{k=1}^m n_k C_{sk} C_{tk}$$

$$q_{tt} = P_{tt} = \sum_k n_k C_{tk}^2$$

L'expression q_{tt} correspond à la densité électronique sur le $t^{\text{ième}}$ atome

m : Nombre total d'OM π occupées.

n_k : Nombre d'électrons dans l'OM π (φ_k).

s, t : Correspondent aux OA (s) et (t)

C_{sk} et C_{tk} composantes $s^{\text{ième}}$ et $t^{\text{ième}}$ des vecteurs propres C_k .

- Physiquement, la densité électronique est la grandeur- q_T ; elle correspond à la quantité d'électricité attribuée à l'orbitale φ_k .

- La densité électronique (Q_T) de toutes les orbitales appartenant à l'atome T est définie par :

$$Q_T = \sum_{i=1}^n P_{it} \text{ avec } Q_T = \sum_{i=1}^n q_i = N$$

N: nombre total d'électrons π dans la molécule

Dans le cadre de Huckel; comme nous avons une seule orbitale (φ_i) par atome T ; la densité électronique d'un atome T est donné par $Q_T = q_T = P_{it}$

b- La charge atomique

On déduit la valeur de la charge partielle en faisant la différence entre le nombre d'électrons π apportés par l'atome considéré et le nombre d'électrons π présents sur l'atome.

$$C_T = Z_T - q_T$$

Z_T est le nombre d'électrons apportés par l'atome T au système π .

T	C	$\overset{\bullet}{\text{O}}$	$\overset{\bullet\bullet}{\text{O}}$	$\overset{\bullet}{\text{N}}$	$\overset{\bullet\bullet}{\text{N}}$	$\overset{\bullet\bullet}{\text{Cl}}$
Z_T	1	1	2	1	2	2

c- Indice de liaison

Vu la forte densité électronique existant dans l'espace entre les atomes liés, il est nécessaire d'introduire une expression qui la caractériserait.

Coulson a proposé à cet effet la grandeur de l'ordre de liaison entre deux atomes s et t.

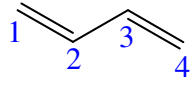
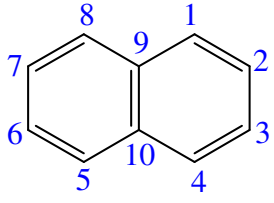
$$P_{st} = \sum_{k=1}^m n_k C_{sk} C_{tk}$$

L'indice de liaison π est un nombre compris entre 0 et 1 qui indique le caractère double de la liaison entre deux atomes.

- Ce nombre est égal à 1 si le doublet π reste localisé entre les deux atomes considérés (la liaison est à 100 % double).

- Il vaut 0 si la liaison n'est jamais double.
- Si l'indice de liaison π vaut 0,20, la liaison est intermédiaire entre une simple et une double (à 20 % double et à 80 % simple).

NB : plus l'ordre de liaison est élevé, plus la liaison est courte.

Hydrocarbure	Liaison st	P_{st}	Longueur de liaison Å	
			expérimentale	Théorique
Benzène	Equivalentes	0,667	1,397	1,397
Ethylène	1-2	1,000	1,336	1,337
	1-2	0,894	1,342	1,356
	2-3	0,447	1,463	1,437
	1-2	0,725	1,368	1,386
	2-3	0,602	1,414	1,408
	1-9	0,555	1,422	1,417
	9-10	0,518	1,419	1,424

III.5.2. Application au butadiène

❖ Indices (ordre) de liaisons

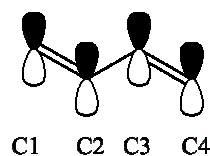
En utilisant les coefficients des OM liantes du butadiène

$$\psi_1 = 0.372\phi_1 + 0.602\phi_2 + 0.602\phi_3 + 0.372\phi_4$$

$$\psi_2 = 0.602\phi_1 + 0.372\phi_2 - 0.372\phi_3 - 0.602\phi_4$$

$$\psi_3 = 0.602\phi_1 - 0.372\phi_2 - 0.372\phi_3 + 0.602\phi_4$$

$$\psi_4 = 0.372\phi_1 - 0.602\phi_2 + 0.602\phi_3 - 0.372\phi_4$$



$$P_{12} = \sum_i n_i C_{1k} C_{2k}$$

$$P_{12} = \overset{\text{nbred}^e}{2} \left(\underbrace{(0,372 \times 0,602)}_{C_1 \quad C_2}^{\psi_1} + 2 \underbrace{(0,602 \times 0,372)}_{C_1 \quad C_2}^{\psi_2} \right)$$

$$P_{12} = 0,89$$

$$P_{23} = \sum_i n_i C_{2k} C_{3k}$$

$$P_{23} = 2 \underbrace{(0,602 \times 0,602)}_{C_2 \quad C_3}^{\psi_1} + 2 \underbrace{(0,372 \times 0,372)}_{C_2 \quad C_3}^{\psi_2}$$

$$P_{23} = 0,45$$

$$P_{34} = \sum_i n_i C_{3k} C_{4k}$$

$$P_{34} = 2(0,602 \times 0,372) + 2(0,372 \times 0,602)$$

$$P_{34} = 0,89 = P_{12} \quad \text{molécule symétrique}$$

➤ L'indice de liaison P_{12} et P_{34} est plus important que P_{23} ; les doubles liaisons sont bien localisées sur les liaisons 1,2 et 3,4.

➤ Les liaisons C_1-C_2 et C_3-C_4 sont intermédiaires entre une simple et une double (à 89% double et à 11 % simple).

➤ La liaison C_2-C_3 est à 45% double et à 55 % simple.

➤

❖ **Densité électronique $q_t = P_{tt}$:** $q_{tt} = \sum_k n_k C_{tk}^2$

$$\bullet \quad q_1 = P_{11} = \sum \underbrace{2 C_1^2}_{C_1 \text{ dans } \psi_1} + 2 \underbrace{C_1^2}_{C_1 \text{ dans } \psi_2} = 2(0,372)^2 + 2(0,602)^2 \quad q_1 = 1$$

$$\triangleright q_2 = P_{22} = 2 \underbrace{C_2^2}_{C2 \text{ dans } \psi_1} + 2 \underbrace{C_2^2}_{C2 \text{ dans } \psi_2} = 2(0,602)^2 + 2(0,372)^2 \quad q_2 = 1$$

$$q_3 = P_{33} = 2 \underbrace{C_3^2}_{C3 \text{ dans } \psi_1} + 2 \underbrace{C_3^2}_{C3 \text{ dans } \psi_2} = 2(0,602)^2 + 2(0,372)^2 \quad q_3 = 1$$

$$\triangleright q_4 = P_{44} = 2 \underbrace{C_4^2}_{C4 \text{ dans } \psi_1} + 2 \underbrace{C_4^2}_{C4 \text{ dans } \psi_2} = 2(0,372)^2 + 2(0,602)^2 \quad q_4 = 1$$

❖ Charge nette des atomes

$$C_T = Z_T - q_T \text{ Avec } Z_T=1$$

$$C_1=C_2=C_3=C_4=0$$

III.5.3. Description énergétique

a- Energie totale

$$E_\pi = \sum_{k=1}^m n_k e_k$$

n_k : Nombre d'électrons dans l'OM ϕ_k

m : Nombre total d'OM occupées.

$$E_\pi(\text{éthylène}) = 2\alpha + 2\beta$$

$$E_\pi(\text{butadiène}) = 4\alpha + 4,472\beta$$

b- Potentiel d'ionisation

On appelle potentiel d'ionisation (I) (première ionisation) l'énergie minimale nécessaire pour arracher un électron. $X \rightarrow X^+ + 1e^-$

$$I = E_\pi^+ - E_\pi^- = -E_{HOMO}$$

I est égal à l'énergie de l'orbitale moléculaire π la plus haute occupée (HOMO) changée de signe.

$$E_{HOMO} \uparrow \Rightarrow I \downarrow (\text{facilité d'enlever un } e^-) \Rightarrow \text{basicité} \uparrow$$

c- Affinité électronique

On appelle affinité électronique l'énergie de formation d'un anion par rattachement d'un électron. $X + 1e^- \rightarrow X^-$

$$A = E_{\pi}^- - E_{\pi} = -E_{LUMO}$$

A est égale à l'énergie de l'orbitale moléculaire π la plus basse vacante (LUMO) changée de signe.

$$E_{LUMO} \uparrow \Rightarrow I \downarrow (\text{facilité de capter un } e^-) \Rightarrow \text{acidité} \uparrow$$

d- Energie de transition

Est l'énergie correspondant au passage d'un électron de l'orbitale moléculaire φ_i à l'orbitale moléculaire φ_j .

En général, on considère la transition HOMO-LUMO (transition de plus faible énergie donc de plus grande longueur d'onde λ). $\Delta E = h\nu = h\frac{C}{\lambda}$

$$\Delta E_{m \rightarrow m+1} = E_{m+1} - E_m = h\frac{C}{\lambda}$$

e- Energie de résonance

Est la différence entre l'énergie de la molécule réelle (conjuguée) et l'énergie de la molécule fictive à liaison π strictement localisée (ensemble de plusieurs éthylènes).

$$E_{\pi}^R = E_{\pi} - E_{\pi}^L$$

E_{π} : Energie totale de la molécule réelle.

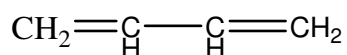
E_{π}^L : Energie de la molécule localisée.

- Pour les radicaux, nous considérons l'électron célibataire localisé sur le carbone comme pour le radical méthyl.

NB : plus $E_{\pi}^R \uparrow \Rightarrow$ plus le système est délocalisé (stable)

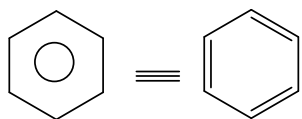
❖ Application

1)-



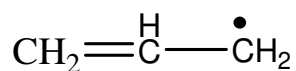
$$\Rightarrow E_{\pi}^L = E_{\pi}(\text{C}_2\text{H}_4) + E_{\pi}(\dot{\text{C}}\text{H}_3)$$

2)-



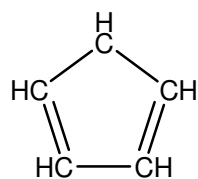
$$\Rightarrow E_{\pi}^L = 3E_{\pi}(\text{C}_2\text{H}_4)$$

3)-



$$\Rightarrow E_{\pi}^L = E_{\pi}(\text{C}_2\text{H}_4) + E_{\pi}(\dot{\text{C}}\text{H}_3)$$

4)-



$$\Rightarrow E_{\pi}^L = 2E_{\pi}(\text{C}_2\text{H}_4) + E_{\pi}(\dot{\text{C}}\text{H}_3)$$

- Calcul de l'énergie $E_{\pi}(\dot{C}H_3)$

$$|x| \times |C_1| = 0 \Rightarrow x = 0$$

$$\text{donc } E_{\pi}(\dot{C}H_3) = \alpha$$



$$E_{\pi}(CH_3) = \alpha$$

f- Energie de résonance spécifique

Est l'énergie de résonance par électron π

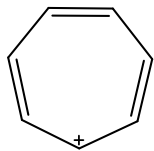
$$E_R^S = \frac{E_R}{\text{nombre total d'e}^- \pi}$$

III.6 Critère d'aromaticité : règle de Huckel

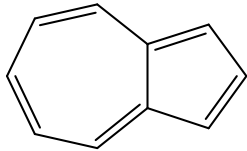
L'étude des propriétés du benzène et de ses analogues a permis de formuler encore un concept de la chimie organique, plus général et très important du point de vue théorique : celui de l'aromaticité.

- On dit qu'une molécule cyclique est aromatique quand l'énergie totale de ses électrons π est inférieure à celle du polyène linéaire (ouvert) correspondant. Dans le cas contraire, on dit que l'annulène est antiaromatique.
- Les annulènes aromatiques à nombre total d'électrons π (N) sont des composés pour lesquels se vérifie la condition $N = 4n + 2$ ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$). Cette expression est la célèbre règle de Huckel qui explique la stabilité élevée du benzène ($n=1$), du cation cyclopropényle ($n=0$), de l'anion cyclopentadiényle ($n=1$). La présence de $4n + 2$ électrons π dans un cycle conjugué contribue à la stabilisation de la structure cyclique.

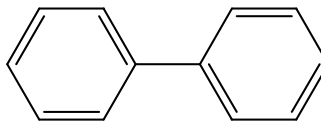
- Les annulènes pour lesquels le nombre total d'électrons π (N) est de la forme $N=4n$ sont dits anti-aromatiques.



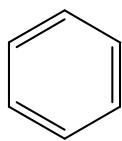
Cyclohepta-1,3,5-triene



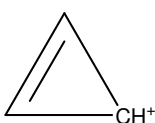
Azulène



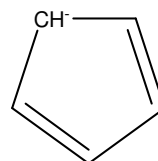
Biphényle



Benzène

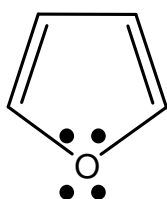


cation cyclopropényle

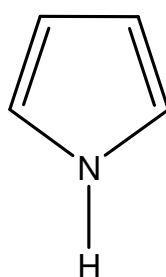


Anion cyclopentadiényle

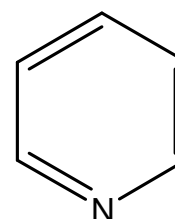
- Le furane et le pyrrole sont des hétérocycles aromatiques ($n=2$), l'hétéroatome fournit deux électrons au système π (au total 6 électrons π)
- Dans la pyridine, l'azote fournit un seul électron au système π . Le doublet est situé dans le plan du cycle (dans le plan σ) et confère à la molécule des propriétés basiques que ne possède pas le pyrrole dont le doublet est délocalisé dans le système



Furane

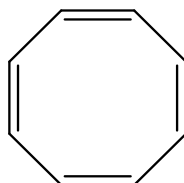


1H-pyrrole



Pyridine

- Les structures cycliques à $4n$ électrons sont déstabilisées vis-à-vis des structures acycliques possédant le même nombre d'électrons π . Comme nous l'avons déjà mentionné, le cyclo butadiène est extrêmement réactif et se décompose spontanément en deux molécules d'acétylène.



Cyclooctatétrène

- Le cyclooctatétrène est un composé antiaromatique (composé instable).
Nombre total d'électrons $\pi = 8 = 4n$ ($n = 2$)
- Pour $n=2, 3, 4, \dots$, la règle de Huckel prédit la stabilité des annulènes ainsi que des mono-anions et des mono-cations des annulènes.

Chapitre IV

Méthode de Huckel étendue et théorie des OM frontières

IV.1 Introduction

La méthode de Hückel étendue (EHT : Extended Hückel Theory ou EHMO : Extended Hückel MO) a été proposée en 1963 par R. Hoffman (Méthode de Hoffman) a connu un énorme succès et s'applique à tous types de molécules ; à l'étude des molécules organiques et organométalliques et même des composés de la chimie du solide.

Cette théorie conserve les approximations essentielles de la simple méthode de Hückel, mais prend en considération toutes les orbitales de valence σ et ce qui a pour première conséquence une augmentation considérable de la taille du déterminant séculaire.

IV.2 Paramétrisation

Les équations EHMO coïncident avec les équations de Roothan $\sum c_i(H_{ij} - ES_{ij}) = 0$

$$\left| H_{ij} - ES_{ij} \right| = 0$$

La résolution de l'équation séculaire $\left| H_{ij} - ES_{ij} \right| = 0$ s'effectue après avoir attribué des valeurs numériques aux termes H_{ij} et S_{ij} .

- Les termes non diagonaux H_{ij} ne sont pas calculés d'une façon exacte, mais remplacés par des paramètres empiriques ou approchés. Le calcul des éléments H_{ij} est fait selon plusieurs formules.
 - La première proposée par Hoffman est celle de Wolfsberg-Helmoltz est la formule la plus utilisée.

$$H_{ij} = 0,5K(H_{ii} + H_{jj})S_{ij}$$

$$\Rightarrow \beta_{ij} = 0,5 \cdot K(\alpha_i + \alpha_j) \cdot S_{ij} \quad \text{avec } K = 1,75$$

- Les éléments diagonaux H_{ii} sont posés égaux aux potentiels d'ionisation des électrons de valence correspondants aux atomes isolés. Par exemple, pour le carbone on utilisera le paramètre $H_{ii} = -10,7$ eV pour une orbitale 2p.

$$\beta_{ii} = \alpha_i = I_i$$

- Les intégrales de recouvrement $S_{ij} = 1$ si $i=j$ (orbitales atomiques sont normalisées)
- Les recouvrements S_{ij} entre OA différentes ($i \neq j$) sont calculés à partir de
- L'expression analytique des orbitales atomiques avec $S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$.
- La prise en compte de l'intégrale de recouvrement constitue une distinction importante de la méthode EHMO par rapport à la technique simple.

IV.3. Energie totale

L'énergie totale d'une molécule à couche électronique fermée est calculée comme la double somme des énergies des orbitales moléculaires occupées.

$$E = 2 \sum_{i=1}^{occ} E_i$$

Cette formule ne tient pas en compte des termes de l'interaction électronique et nucléaire.

IV.4. Analyse de Mulliken des populations électroniques

La description de la densité électronique répartie à l'intérieur d'une molécule (ion, radical) nécessite l'emploi de formules donnant la charge électronique sur l'atome et l'ordre de liaison entre atomes.

Soit une orbitale moléculaire normalisée ψ_i d'une molécule diatomique AB.

$$\psi_i = C_{ir} \phi_{ir} + C_{is} \phi_{is} \quad \text{Ou } r \in A \text{ et } s \in B$$

$$\int \psi_i^2 d\tau = 1 \Rightarrow \langle C_{ir} \phi_{ir} + C_{is} \phi_{is} | C_{ir} \phi_{ir} + C_{is} \phi_{is} \rangle = 1$$

$$\Rightarrow C_{ir}^2 \langle \phi_{ir} | \phi_{ir} \rangle + C_{is}^2 \langle \phi_{is} | \phi_{is} \rangle + 2C_{ir} C_{is} \langle \phi_{ir} | \phi_{is} \rangle = 1$$

$$\Rightarrow C_{ir}^2 + C_{is}^2 + 2C_{ir}C_{is} \langle \phi_{ir} | \phi_{is} \rangle = 1$$

$$\Rightarrow C_{ir}^2 + C_{is}^2 + 2C_{ir}C_{is}S_{rs} = 1$$

$$(C_{ir}^2 + C_{ir}C_{is}S_{rs}) + (C_{is}^2 + C_{ir}C_{is}S_{rs}) = 1$$

$C_{ir}^2 + C_{ir}C_{is}S_{rs}$: Est la contribution de l' $i^{\text{ième}}$ OM à la densité électronique sur l'atome A.

$C_{is}^2 + C_{ir}C_{is}S_{rs}$: Est la contribution de l' $i^{\text{ième}}$ OM à la densité électronique sur l'atome B.

La grandeur $n(i) \times (C_{ir}^2 + C_{ir}C_{is}S_{rs})$ est dite charge de recouvrement, ce terme n'est pas pris en compte par la méthode simple de Hückel et autres méthodes qui utilisent l'approximation du recouvrement différentiel nul $S_{rs} = 0 \quad r \neq s$

a. Population inte-rorbitale et population totale de la liaison

Pour caractériser la liaison entre deux orbitales atomiques (OA) r et s, appartenant respectivement aux atomes A et B, ainsi que celle entre deux atomes A et B, Mulliken a proposé de trouver la :

- **Population inter-orbitale de la liaison (population de recouvrement).**

$$P_{rs} = 2 \sum_{i=1}^{occ} C_{ir}C_{is}S_{rs} \quad r \in A \quad s \in B$$

- **La population totale de la liaison**

$$P_{AB} = 2 \sum_{i=1}^{occ} \sum_{r \in A} \sum_{s \in B} C_{ir}C_{is}S_{rs}$$

Caractérise la solidité de la liaison reliant deux atomes A et B.

b- Population électronique de l'orbitale r de l'atome A (population nette d'une orbitale atomique)

$$P_r = P_{rr} = 2 \sum_{i=1}^{occ} (C_{ir}^2) \quad r \in A$$

c- Population électronique totale de l'atome A (population atomique totale)

$$P_A = 2 \sum_{i=1}^{occ} \left[\sum_{r \in A} C_{ir}^2 + \sum_{r \in A} \sum_{s \notin A} C_{ir} C_{is} S_{rs} \right] \quad r \in A$$

d- Charge nette d'un atome

$$Q_A = Z_T - \sum_{r \in A} q_r$$

Où Z_T est le nombre d'électrons π impliqués dans le système π avant interaction (en général, $Z_T = 1$ ou 2).

En résumé

Cette théorie a trouvé de nombreuses applications en chimie organique et en chimie du solide ; elle peut être appliquée aux électrons d et f permettant l'étude qualitative des propriétés des complexes organométalliques.

La prise en compte de toutes les intégrales de recouvrement (S_{rs}) nécessite l'emploi d'un ordinateur.

IV.5 Application

a. Molécule H_2 : H_a - H_b

L'OM est combinaison linéaire des deux OA ($1s_{H_a}$, $1s_{H_b}$)

Le déterminant séculaire s'écrit :

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} C1 \\ C2 \end{vmatrix} = 0$$

Nous avons $S_{11}=S_{22}=1$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} C1 \\ C2 \end{vmatrix} = 0$$

- Par l'hermiticité de l'hamiltonien, nous avons $H_{12} = H_{21}$ et $S_{12} = S_{21}$
- Les éléments diagonaux $H_{ii} = I_i$

$$H_{11} = H_{22} = I(1s_H) = -13,6 \text{ eV}$$

Les éléments non diagonaux $H_{ij}(\beta_{ij})$ sont calculés par la formule

$$\beta_{ij} = 0,5 \times 1,75(\alpha_i + \alpha_j) \cdot S_{ij}$$

$$\Rightarrow \beta_{12} = 0,5 \times 1,75(-13,6 - 13,6)S_{12}$$

$$\Rightarrow \beta_{12} = -23,8 \cdot S_{12}$$

$$S_{12} = \langle 1s(H_a) | 1s(H_b) \rangle \quad (\text{Voir le cours de chimie quantique 1, semestre 4})$$

➤ $S_{12} = 0,749$

➤ $\beta_{12} = -17,826 \text{ eV}$

Remplaçons les valeurs de S_{12} et de β dans le déterminant séculaire, on aura

12

$$\begin{vmatrix} -13,6 - E & -17,826 - 0,749E \\ -17,826 - 0,749E & -13,6 - E \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} C1 \\ C2 \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \begin{vmatrix} -13,6 - E & -17,826 - 0,749E \\ -17,826 - 0,749E & -13,6 - E \end{vmatrix} = 0$$

$$\Rightarrow (-13,6 - E)^2 - (-17,826 - 0,749E)^2 = 0$$

Molécule diatomique homonucléaire (voir chapitre 2) ; On aura une équation de second degré en énergie E dont les solutions sont E_1 et E_2 .

$$E_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \quad E_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$$

$$E_1 = -17,968 \text{ eV}$$

$$E_2 = 16,837 \text{ eV}$$

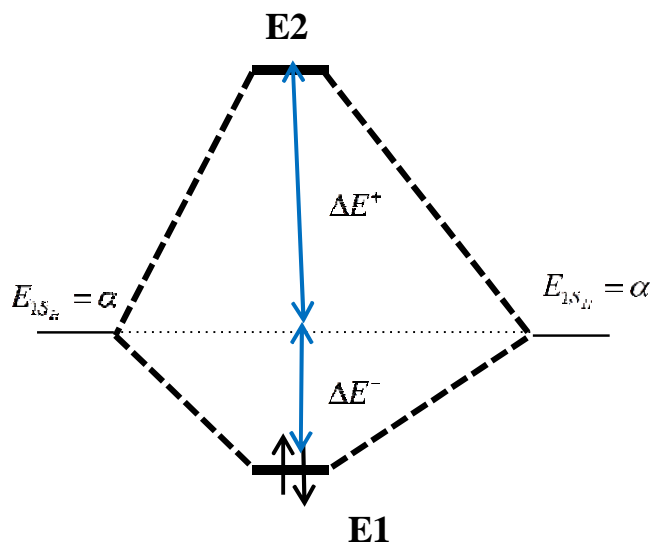


Figure 4.1: Diagramme d'interactions de la molécule H₂.

$$|\Delta E^+| = 4,368 \text{ eV}$$

$$|\Delta E^-| = 30.437 \text{ eV}$$

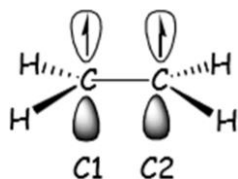
ΔE^+ est l'énergie de stabilisation

ΔE^- est l'énergie de déstabilisation

Energie électronique totale : $E_T = 2 \times E_1 = -35,936 \text{ eV}$

b. L'éthylène

On considère que chaque atome de carbone contribue avec un seul électron pour la formation de la liaison π , on se trouve dans le cas d'une molécule diatomique homonucléaire dans laquelle les deux OA sont les deux OA $2P_z$.



$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad \text{soit} \quad \begin{vmatrix} \alpha_1 - E & \beta_{12} - ES_{12} \\ \beta_{21} - ES_{21} & \alpha_2 - E \end{vmatrix} = 0$$

$$\alpha_1 = \alpha_2 = I_{(2P_C)}$$

On donne

- $I = -10,7 \text{ eV} \Rightarrow \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha = -10,7 \text{ eV}$
- $S_{12} = \langle 2P_z | 2P_z \rangle = 0,25$

$$H_{12} = \beta = 0,5 \times 1,75(\alpha_1$$

$$\Rightarrow \beta_{12} = 0,5 \times 1,75(-10,7 - 10,7)S_{12}$$

$$\Rightarrow \beta_{12} = -4,68 \text{ eV}$$

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \begin{vmatrix} -10,7 - E & -4,68 - 0,25E \\ -4,68 - 0,25E & -10,7 - E \end{vmatrix}$$

$$E_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} = -12,30 \text{ eV}$$

$$E_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} = 8,03 \text{ eV}$$

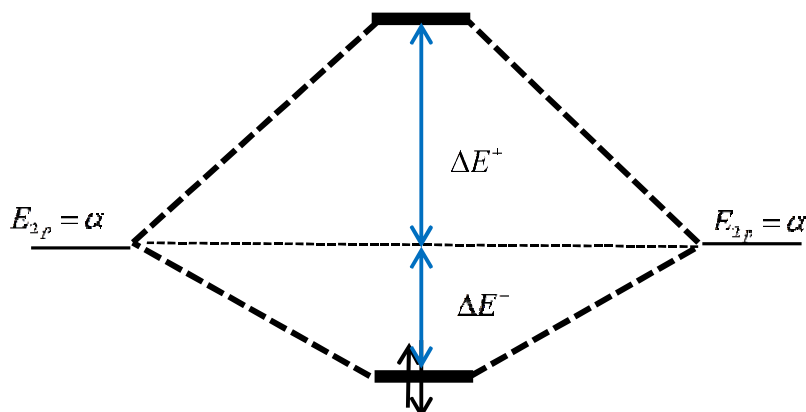


Figure 4.2: Diagramme d'interaction de l'éthylène.

$$\Delta E^+ = 2,67 \text{ eV}$$

$$\Delta E^- = 1,6 \text{ eV}$$

$$E_T = 2 \times E_1 = -24.6 \text{ eV}$$

IV.6 Théorie des orbitales moléculaires frontières FMO

Lorsque les deux molécules A et B s'approchent, différentes interactions se développent entre les OM de A et les OM de B ; la théorie FMO est basée sur différentes approximations :

- Les interactions entre deux OM occupées peuvent être négligées ; une interaction de deux orbitales à 4 électrons est déstabilisante.
- Les interactions mettant en jeu des niveaux vides sont sans intérêt.
- une interaction de 2 orbitales à 2 électrons est stabilisante.
- Les OF utilisées dans le traitement standard sont celles des réactifs de départ.
- Les seules interactions attractives seront donc celles existant entre les OM occupées de A (resp. B) et les OM vacantes de B (resp. A)

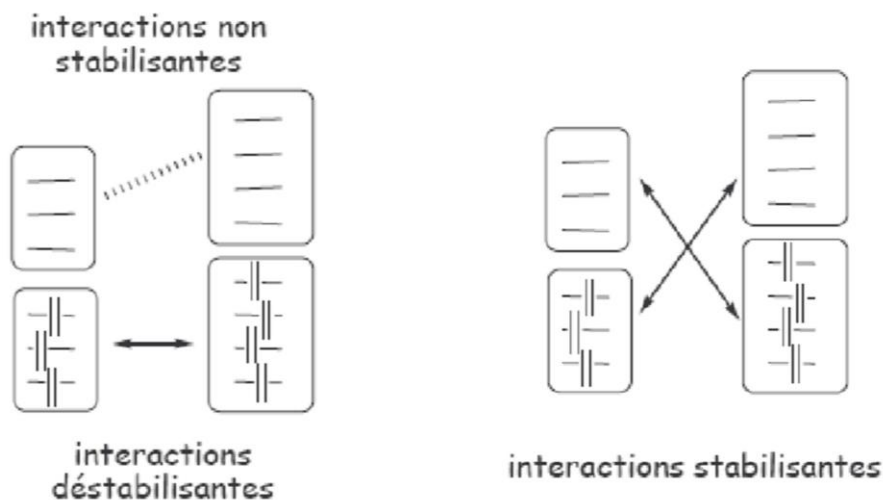


Figure 4.3: Interactions stabilisantes et interactions déstabilisantes des OM frontières

IV.6.1. Indices d'OM frontières

Ont été proposés par Fukui, sont applicables à tous types de composés.

On sait bien que pour le comportement chimique des atomes est, avant tout, déterminé par la répartition des électrons périphériques, il est naturel de supposer que pour les molécules aussi, la répartition électronique dans la dernière OM occupées et la première OM vacante joue un rôle déterminant du point de vue de leur réactivité.

- D'après Fukui, lorsqu'on étudie une réaction chimique à contrôle frontalier, seules deux orbitales moléculaires présentent un réel intérêt : la plus haute occupée et la plus basse vacante

Les orbitales frontières sont désignées par :

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital

Les interactions à deux électrons seront d'autant plus importantes que la différence d'énergie entre les orbitales moléculaires initiales est faible.

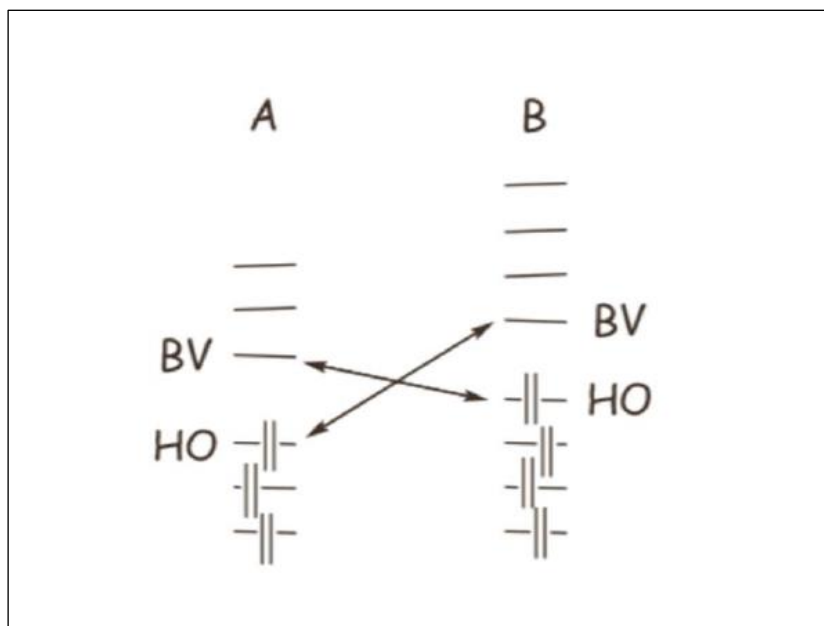


Figure 4.4: Intéraction des OM frontières.

IV.6.2. Substitution électrophile et nucléophile.

On distingue deux grandes catégories de réactifs :

- La HOMO renseigne sur le caractère donneur d'électrons de la molécule (nucléophile). Les nucléophiles qui correspondent aux réactifs ayant une HO (HOMO) particulièrement haute en énergie vont agir comme des donneurs d'électrons. (Ce sont plutôt des bases de Lewis). En général, cela correspond à des composés ayant des groupements électro donneurs. Dans une réaction de substitution électrophile, l'agent électrophile se lie à la plus haute OM occupée (HOMO) car les électrons de cette orbitale sont le moins retenus par le noyau.
- La LUMO, renseigne sur le caractère accepteur d'électrons de la molécule (électrophile). Les électrophiles qui correspondent aux réactifs ayant une BV (LUMO) particulièrement basse en énergie, vont agir comme des accepteurs d'électrons. (Ce sont plutôt des acides de Lewis). En général, cela correspond à des composés ayant des groupements électro attracteurs.
- En général, un des deux écarts énergétique HOMO/LUMO est plus petit que l'autre. Par conséquent, une des deux interactions sera plus importante que l'autre.

- Plus les OM frontières sont proches en énergie, plus l'interaction sera favorable. Il s'agit donc de repérer quel est le couple HO-BV (HO(A)-BV(B) ou HO(B)-BV(A)) de plus petite différence d'énergie afin de déterminer quel sera le donneur d'électrons (nucléophile intervenant par sa HOMO), et l'accepteur d'électrons (électrophile intervenant par sa LUMO, au cours de la réaction.

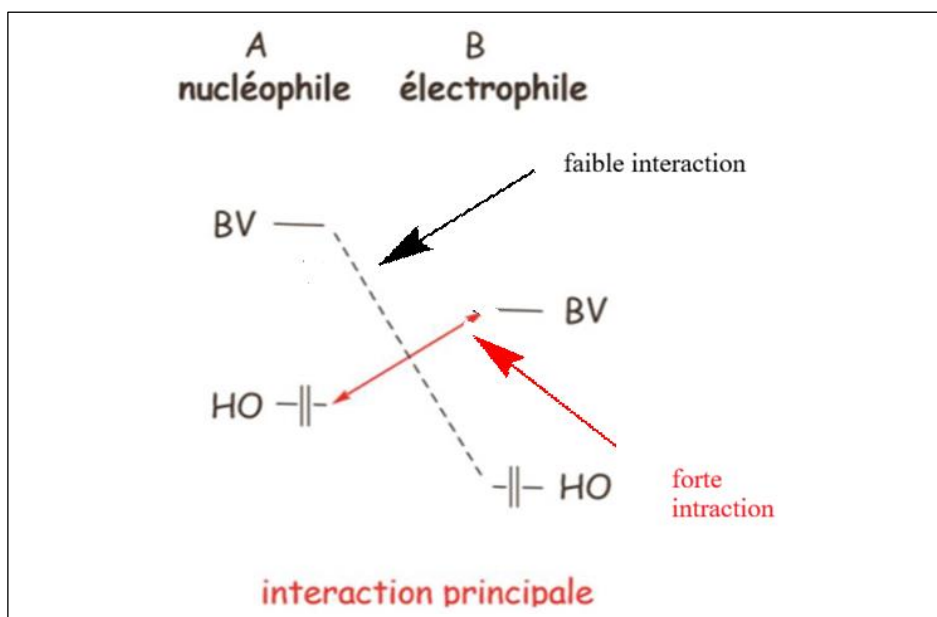


Figure 4.5: Faible et forte Interactions des OM frontières

IV.6.3. Exemple d'application

La réaction de cycloaddition entre le butadiène et l'éthylène est l'exemple prototype des réactions Diels Alder. forte interactions

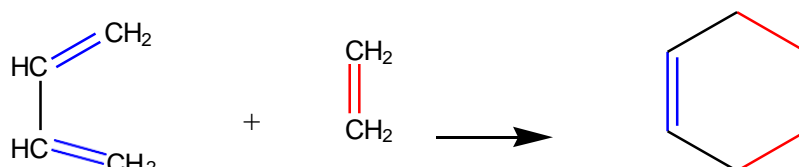


Figure 4.6: réaction de Diels Alder.

L'analyse des OM frontières (HOMO et LUMO) des deux réactifs, montre que les carbones C1 et C4 du butadiène sont les plus réactifs pour les deux OM frontières; ainsi pour l'éthylène, les deux c

Le diagramme des énergies π calculées selon la méthode de Huckel simple est reporté sur la figure 3. Ci-dessous.

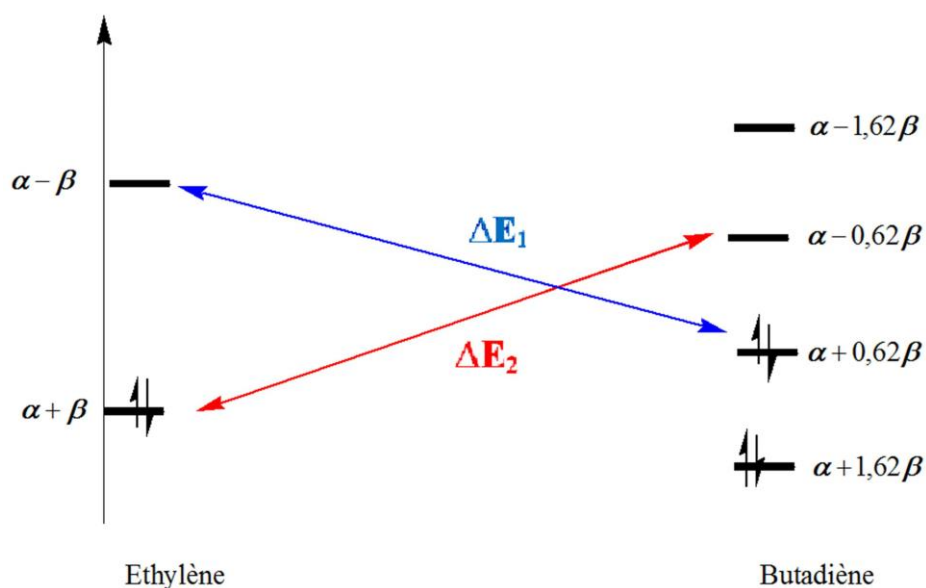


Figure 4.7: Interactions des OM frontières entre le butadiène et de l'éthylène

$$\Delta E_1 = E_{LUMO}^{éthylène} - E_{HOMO}^{butadiène} = -1,62\beta$$

$$\Delta E_2 = E_{LUMO}^{butadiène} - E_{HOMO}^{éthylène} = -1,62\beta$$

➤ $\Delta E_1 = \Delta E_2$ donc les deux approches sont possibles

- Butadiène (donneur d'électrons) → Ethylène (accepteur d'électrons)
- Ethylène (donneur d'électrons) → Butadiène (accepteur d'électrons).

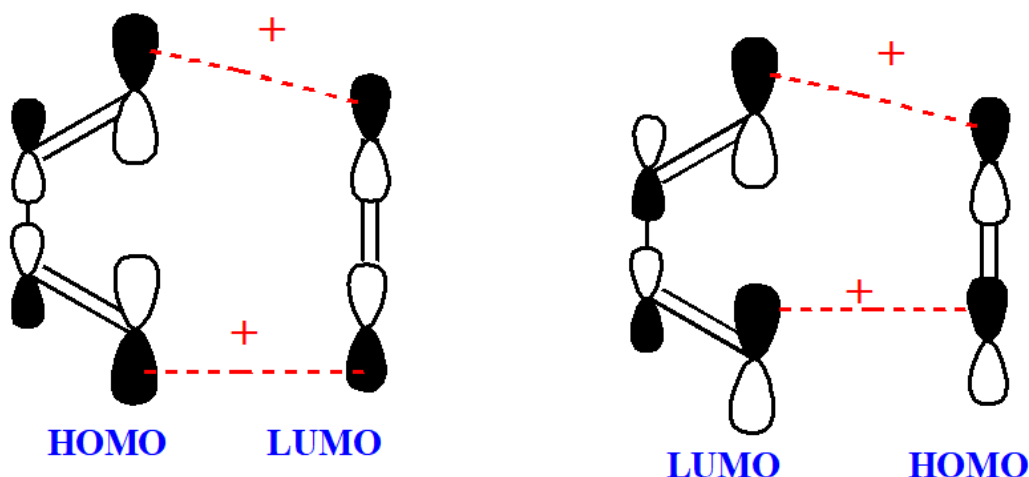


Figure 4.8. : Interactions HOMO-LUMO entre le butadiène et l'éthylène.

NB: les recouvrements sont positifs pour les deux approches.

IV.6.4. Régiosélectivité (Règle de Houk)

Le produit majoritaire s'obtient en liant les plus gros lobes (coefficients des orbitales atomiques) des orbitales frontières les plus proches ". Cette règle est appelée la règle de régiosélectivité ; autrement dit, l'attaque se fera sur l'atome avec le plus gros coefficient en valeur absolue pour maximiser le recouvrement.

Les densités électroniques sur les atomes sont égales, dans la HOMO et la LUMO, aux carrés des coefficients associés aux orbitales atomiques correspondantes.

$$f_r^E = 2(C_r^{HOMO})^2$$

$$f_r^N = 2(C_r^{LUMO})^2$$

C_r^{HOMO} et C_r^{LUMO} : sont respectivement le coefficient de la $r^{\text{ème}}$ orbitale atomique dans la

HOMO et dans la LUMO.

- f_r^E est la densité électronique portée par l'atome r due à la présence de deux électrons dans la HOMO.

- Plus f_r^E est élevés, plus l'atome « r » est apte à céder des électrons à un partenaire électrophile.

f^E est donc un indice de réactivité permettant de prédire la **régiosélectivité d'une attaque électrophile.**

- f_r^N représente la contribution de la LUMO à la densité électronique portée par l'atome « r » si elle était doublement occupée.

- Plus f_r^N est élevé, plus l'atome « r » est apte à recevoir un électron. f_r^N est

l'indice de réactivité adapté à la prédiction de la régiosélectivité d'une attaque nucléophile.

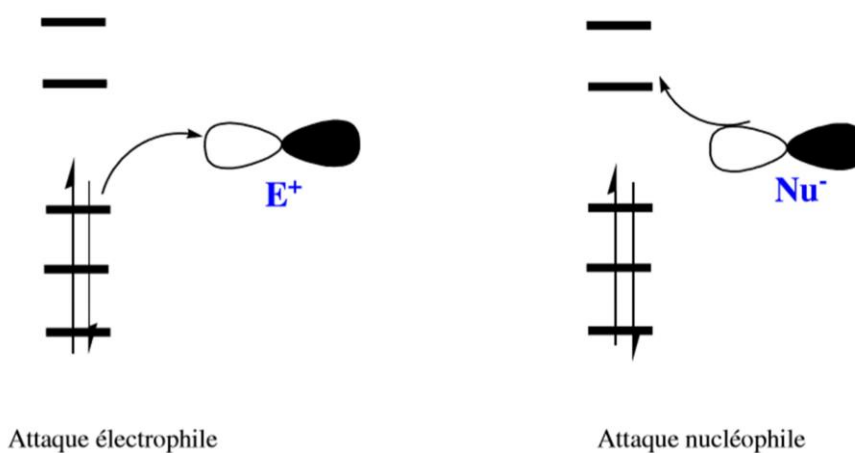
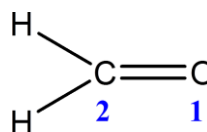


Figure 4.9: Contrôle frontalier

IV.6.5. Application au formaldéhyde

$$\psi_1 = 0,850\phi_1 + 0,525\phi_2$$

$$\psi_2 = 0,525\phi_1 - 0,894\phi_2$$



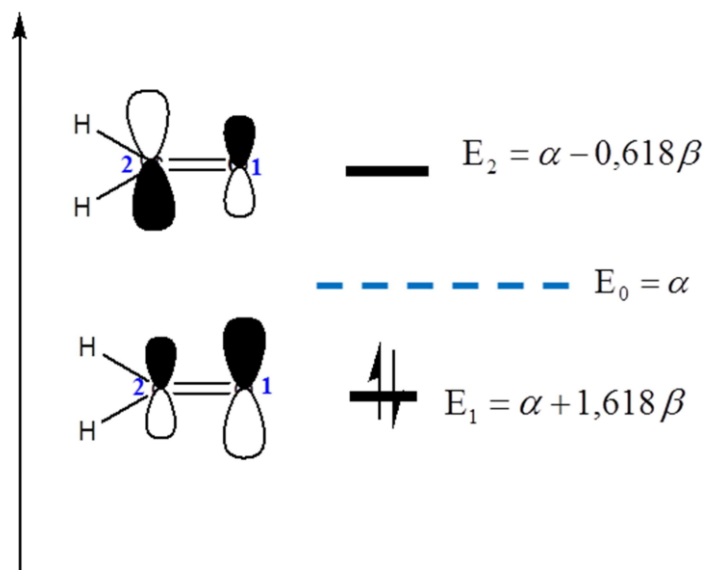


Figure 4.1: Diagramme des énergies Π du formaldéhyde.

❖ **Détermination d'un site d'une attaque nucléophile:**

$$\Psi_{LUMO} = \Psi_2 = 0,525\phi_1 - 0,894\phi_2$$

$$f_1^N = 2(0,525)^2 = 0,551$$

$$f_2^N = 2(0,894)^2 = 1,598$$

$f_2^N \rangle f_1^N \Rightarrow$ L'atome 2 « le carbone C2) est le site d'une attaque nucléophile.

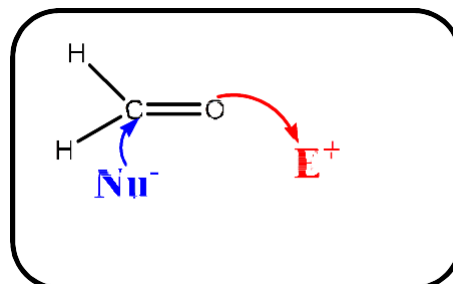
❖ **Détermination d'un site d'une attaque électrophile :**

$$\Psi_{HOMO} = \Psi_1 = 0,850\phi_1 + 0,525\phi_2$$

$$f_1^E = 2(0,850)^2 = 1,445$$

$$f_2^E = 2(0,525)^2 = 0,551$$

$f_1^N \setminus f_2^N \Rightarrow$ L'atome 1 « l'oxygène O1) est le site d'une attaque électrophile.



IV.6.6. Analyse de population de Mulliken(MPA)

L'analyse de population la plus utilisée dans les calculs quantiques est celle de Mulliken.

La charge atomique nette d'un atome T est définie par $C_T = Z_T - q_T$

Z_T est le nombre d'électrons apportés par l'atome T au système π .

- L'atome qui porte la charge nette positive la plus élevée, sera le site d'une attaque nucléophile.
- L'atome ayant la charge nette négative la plus élevée, en valeur absolue, sera le site d'une attaque électrophile.

IV.6.7. Application au formaldéhyde.

$$Q_1 = P_{11} = 2C_{11}^2 = 2(0,850)^2 = 1,445$$

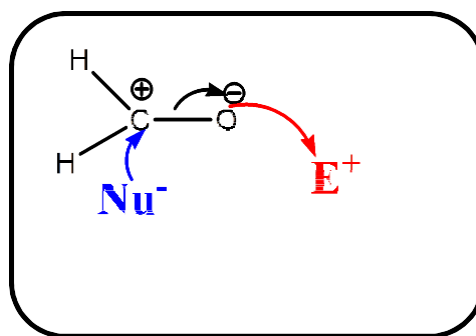
$$Q_2 = P_{22} = 2C_{12}^2 = 2(0,525)^2 = 0,551$$

- **Charge nette de l'oxygène**

$C1 = 1 - 1,445 = -0,445 \Rightarrow$ l'oxygène est le site d'une substitution électrophile

- **Charge nette du carbone**

$C2 = 1 - 0,445 = 0,445 \Rightarrow$ le carbone est le site d'une attaque nucléophile.



Bibliographie

- Structure électronique des molécules », tomes 1-2, Yves Jean ; François Volatron. Edisciences Int. 1994.
- Introduction à la chimie moléculaire par la théorie des orbitales frontières ; Pascal Le Floch ; édition 2006.
- Hiberty, P. C.; Nguyen, T. A. Introduction à la chimie quantique; Éditions de l'École polytechnique : Palaiseau (Essonne), 2008.
- Fleming, I. Molecular orbitals and organic chemical reactions; Wiley : Chichester, West Sussex, U.K., 2009.
- Rappels de chimie théorique ; Nicolas Chéron nicolas.2011.
- Chimie Orbitale ; Agrégation de Chimie ; P. Fleurat-Lessard. 2010-2011.
- Structure électronique des molécules ; LES OUTILS DE LA CHIMIE ORGANIQUE.
- Théorie des orbitales moléculaires: mécanique quantique appliquée à la chimie ; Yves Jean
- Gilles Frison: Introduction aux méthodes de chimie quantique
- Chimie orbitale : Théorie de Hückel, Réactivité, Règles de Woodward-Hoffmann, Transpositions ; Martin Vérot.
- P. Chaquin LCT-UPMC ; Chapitre VII Molécules conjuguées ; Méthode de Hückel.
- P. Chaquin LCT-UPMC ; Chapitre VI ;Molécules de type AH_n .