

TD de liaison chimique : introduction à la méthode de Hückel

1 Interaction entre deux orbitales atomiques

Soient deux orbitales atomiques (ou “pré-moléculaires”, dans le cas où l’on fait interagir deux fragments moléculaires) φ_1 et φ_2 d’énergies respectives ε_1 et ε_2 . Dans la suite on construit les orbitales moléculaires φ_1^M et φ_2^M comme suit :

$$\varphi_1^M(\mathbf{r}) = \varphi_1(\mathbf{r}) + C_1^M \varphi_2(\mathbf{r}), \quad (1)$$

$$\varphi_2^M(\mathbf{r}) = C_2^M \varphi_1(\mathbf{r}) + \varphi_2(\mathbf{r}), \quad (2)$$

où $\mathbf{r} \equiv (x, y, z)$ sont les coordonnées (cartésiennes) d’espace. Dans la méthode de Hückel, les coefficients C_1^M et C_2^M sont déterminés en écrivant que les vecteurs colonne $\begin{bmatrix} 1 \\ C_1^M \end{bmatrix}$ et $\begin{bmatrix} C_2^M \\ 1 \end{bmatrix}$ qui représentent φ_1^M et φ_2^M dans la base $\{\varphi_1, \varphi_2\}$, respectivement, sont *vecteurs propres* de la matrice

$$\underline{h} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & \beta_{12} \\ \beta_{12} & \varepsilon_2 \end{bmatrix}, \quad (3)$$

que l’on appelle matrice hamiltonienne de Hückel, où $\beta_{12} \sim - \int d\mathbf{r} \varphi_1(\mathbf{r})\varphi_2(\mathbf{r})$ et

$$\int d\mathbf{r} \varphi_1(\mathbf{r})\varphi_2(\mathbf{r}) \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^{+\infty} dz \varphi_1(x, y, z) \times \varphi_2(x, y, z) \quad (4)$$

est l’intégrale de recouvrement entre les orbitales φ_1 et φ_2 . Les *valeurs propres* obtenues, notées respectivement ε_1^M et ε_2^M , correspondent aux *énergies des orbitales moléculaires*.

- a) On suppose dans un premier temps que les deux orbitales atomiques sont dégénérées, c’est-à-dire $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon$. Vérifier que, dans ce cas, $C_1^M = 1$ et $C_2^M = -1$ assurent bien la diagonalisation de \underline{h} . En déduire les orbitales moléculaires et leurs énergies. Montrer que l’orbitale liante a toujours l’énergie la plus basse. Pour ce faire, on distinguera les cas $\beta_{12} > 0$ et $\beta_{12} < 0$. Illustrer chaque cas avec un exemple.
- b) On considère désormais que $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$. Montrer, en déterminant les valeurs propres de la matrice \underline{h} , que les énergies des orbitales moléculaires s’écrivent

$$\varepsilon_1^M = \varepsilon_1 + \frac{1}{2} \left(\varepsilon_2 - \varepsilon_1 - \sqrt{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)^2 + 4\beta_{12}^2} \right), \quad (5)$$

$$\varepsilon_2^M = \varepsilon_2 + \frac{1}{2} \left(\varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \sqrt{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)^2 + 4\beta_{12}^2} \right). \quad (6)$$

En déduire que, *via* la formation d’orbitales moléculaires, l’orbitale atomique la plus basse en énergie (φ_1 dans notre cas) voit son énergie diminuer alors que l’orbitale atomique d’énergie la plus élevée voit son énergie augmenter.

Montrer de plus que

$$C_1^M = \frac{\varepsilon_1^M - \varepsilon_1}{\beta_{12}} = \frac{1}{2\beta_{12}} \left(\varepsilon_2 - \varepsilon_1 - \sqrt{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)^2 + 4\beta_{12}^2} \right) \quad (7)$$

et

$$C_2^M = \frac{\varepsilon_2^M - \varepsilon_2}{\beta_{12}} = \frac{1}{2\beta_{12}} \left(\varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \sqrt{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)^2 + 4\beta_{12}^2} \right). \quad (8)$$

- c) On se trouve dans un régime dit perturbatif lorsque $\eta = \left| \frac{\beta_{12}}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \right| \ll 1$. Montrer que, dans ce cas, on retrouve les développements perturbatifs suivants pour les énergies

$$\varepsilon_1^M \approx \varepsilon_1 + \frac{\beta_{12}^2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}, \quad (9)$$

$$\varepsilon_2^M \approx \varepsilon_2 + \frac{\beta_{12}^2}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}, \quad (10)$$

et les orbitales moléculaires

$$\varphi_1^M(\mathbf{r}) \approx \varphi_1(\mathbf{r}) + \frac{\beta_{12}}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \varphi_2(\mathbf{r}), \quad (11)$$

$$\varphi_2^M(\mathbf{r}) \approx \varphi_2(\mathbf{r}) + \frac{\beta_{12}}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \varphi_1(\mathbf{r}). \quad (12)$$

Ces développements peuvent être utilisés pour construire (qualitativement) des diagrammes d'orbitales moléculaires.

Aide : on utilisera le développement limité $\sqrt{1 + 4\eta^2} \approx 1 + 2\eta^2$.

2 Electrons π dans le cation allyle C_3H_5^+

On s'intéresse aux deux électrons π du cation allyle C_3H_5^+ dont deux représentations, l'une de Lewis, l'autre délocalisée sur les trois carbones, sont données dans la Fig. 1.



FIGURE 1 – Représentations de Lewis (gauche) et délocalisée (droite) du cation allyle.

- a) Donner les formes mésomères du cation allyle. Comment interpréter la représentation délocalisée à partir de ces formes? Nous allons montrer dans la suite que la délocalisation stabilise le système π .
- b) On choisit le plan xz comme plan de la molécule de sorte que les deux électrons π sont décrits **à l'aide des orbitales $2p_y$ de chaque carbone**. On note $p_i \equiv \varphi_i$ l'orbitale $2p_y$ localisée sur le carbone C_i (voir la Fig. 2).

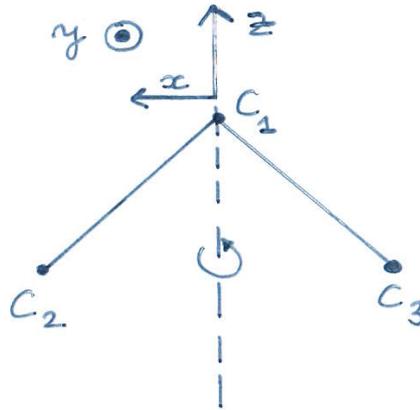


FIGURE 2 – Choix des axes du repère cartésien et numérotation des atomes de carbone. Les distances de liaison C_1C_2 et C_1C_3 sont supposées égales.

Pour une molécule quelconque, les éléments de la matrice hamiltonienne de Hückel \underline{h} dans une base $\{\varphi_i\}$ d'orbitales atomiques s'écrivent $h_{ii} = \varepsilon_i$ et $h_{ij} = h_{ji} \stackrel{i \neq j}{=} \beta_{ij}$. On néglige généralement les intégrales de recouvrement entre les orbitales atomiques qui ne sont pas proches voisines. Expliquer alors pourquoi la matrice hamiltonienne décrivant les électrons π du cation allyle peut s'écrire comme suit,

$$\underline{h} = \begin{bmatrix} \varepsilon & \beta & \beta \\ \beta & \varepsilon & 0 \\ \beta & 0 & \varepsilon \end{bmatrix}. \quad (13)$$

Quel est le sens physique de l'élément diagonal ε et du terme extradiagonal β ? Quel est le signe de β ?

c) On considère les orbitales moléculaires suivantes :

$$\begin{aligned} \varphi_{a_2}^M(\mathbf{r}) &= p_2(\mathbf{r}) - p_3(\mathbf{r}), \\ \varphi_{b_2}^M(\mathbf{r}) &= \sqrt{2}p_1(\mathbf{r}) + p_2(\mathbf{r}) + p_3(\mathbf{r}), \\ \varphi_{b_2^*}^M(\mathbf{r}) &= \sqrt{2}p_1(\mathbf{r}) - p_2(\mathbf{r}) - p_3(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (14)$$

Écrire leurs représentations en vecteurs colonne dans la base des orbitales atomiques $\{p_1, p_2, p_3\}$ et vérifier que ces derniers sont vecteurs propres de \underline{h} . Exprimer les énergies (c'est-à-dire les valeurs propres) des orbitales moléculaires en fonction de ε et β .

d) Montrer que, dans l'état fondamental, l'énergie des deux électrons π vaut $2\varepsilon + 2\sqrt{2}\beta$. Expliquer pourquoi cette énergie est associée à une délocalisation des électrons π sur les trois carbonnes.

e) On considère une des formes mésomères du cation allyle (voir la représentation de Lewis dans la partie gauche de la Fig. 1). Expliquer pourquoi, dans cette représentation, l'énergie des deux électrons π vaut $2\varepsilon + 2\beta$. **Aide :** on considérera une des liaisons de la liaison double C=C. L'énergie de l'orbitale π liante correspondante pourra alors être déterminée en se référant à la question 1. a).

f) Conclure à la lumière des questions 2. d) et 2. e).