

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.

Si $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon$ alors

$$\underline{h} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon & \beta_{12} \\ \beta_{12} & \varepsilon \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon + \beta_{12} \\ \beta_{12} + \varepsilon \end{bmatrix} = (\varepsilon + \beta_{12}) \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \equiv \varepsilon_1^M \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (5)$$

et

$$\underline{h} \begin{bmatrix} -1 \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon & \beta_{12} \\ \beta_{12} & \varepsilon \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\varepsilon + \beta_{12} \\ -\beta_{12} + \varepsilon \end{bmatrix} = (\varepsilon - \beta_{12}) \begin{bmatrix} -1 \\ 1 \end{bmatrix} \equiv \varepsilon_2^M \begin{bmatrix} -1 \\ 1 \end{bmatrix}. \quad (6)$$

On en déduit que, dans ce cas, les orbitales moléculaires s'écrivent simplement $\varphi_1^M(\mathbf{r}) = \varphi_1(\mathbf{r}) + \varphi_2(\mathbf{r})$ et $\varphi_2^M(\mathbf{r}) = -\varphi_1(\mathbf{r}) + \varphi_2(\mathbf{r})$, et que leurs énergies respectives sont égales à $\varepsilon_1^M = \varepsilon + \beta_{12}$ et $\varepsilon_2^M = \varepsilon - \beta_{12}$.

Cas 1 : $\beta_{12} < 0$ Dans ce cas, l'énergie la plus basse est ε_1^M et l'intégrale de recouvrement est positive. Autrement dit, là où elles se recouvrent, les orbitales atomiques sont de même signe, de sorte que la combinaison $\varphi_1(\mathbf{r}) + \varphi_2(\mathbf{r})$ donne bien une orbitale liante. On se retrouve dans cette situation lorsque l'on fait interagir, par exemple, deux orbitales s dans une diatomique homonucléaire.

Cas 2 : $\beta_{12} > 0$ Dans ce cas, l'énergie la plus basse est ε_2^M et l'intégrale de recouvrement est négative. Autrement dit, là où elles se recouvrent, les orbitales atomiques sont de signe opposé, de sorte que la combinaison $-\varphi_1(\mathbf{r}) + \varphi_2(\mathbf{r})$ donne bien une orbitale liante. On se retrouve dans cette situation lorsque l'on fait interagir, par exemple, deux orbitales p_z dans une diatomique homonucléaire (z étant l'axe de la molécule).

- 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

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

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

λ est une valeur propre de \underline{h} si et seulement si

$$D(\underline{h} - \lambda \underline{E}) = \begin{vmatrix} \varepsilon_1 - \lambda & \beta_{12} \\ \beta_{12} & \varepsilon_2 - \lambda \end{vmatrix} = 0, \quad (9)$$

où $D(\underline{M})$ désigne le déterminant de la matrice \underline{M} et $\underline{E} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$ est la matrice identité. En développant l'Eq. (9) on obtient l'équation du second degré suivante,

$$(\varepsilon_1 - \lambda)(\varepsilon_2 - \lambda) - \beta_{12}^2 = 0 \Leftrightarrow \boxed{\lambda^2 - \lambda(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) + \varepsilon_1\varepsilon_2 - \beta_{12}^2 = 0}, \quad (10)$$

dont le discriminant vaut

$$\Delta = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)^2 - 4(\varepsilon_1\varepsilon_2 - \beta_{12}^2) = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)^2 + 4\beta_{12}^2 > 0. \quad (11)$$

On obtient donc les deux solutions suivantes :

$$\lambda = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \sqrt{\Delta}}{2} \equiv \varepsilon_1^M, \quad (12)$$

ou

$$\lambda = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \sqrt{\Delta}}{2} \equiv \varepsilon_2^M, \quad (13)$$

qui sont équivalentes à celles données dans les Eqs. (7) et (8).

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.

On constate en effet que

$$\varepsilon_1^M - \varepsilon_1 = \frac{1}{2} \left(\varepsilon_2 - \varepsilon_1 - \sqrt{\Delta} \right), \quad (14)$$

avec, d'après l'Eq. (11), $\Delta > (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)^2$, soit $\sqrt{\Delta} > |\varepsilon_2 - \varepsilon_1| = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$, de sorte que

$$\varepsilon_1^M < \varepsilon_1. \quad (15)$$

Comme

$$\varepsilon_2^M + \varepsilon_1^M = \varepsilon_2 + \varepsilon_1, \quad (16)$$

il vient

$$\varepsilon_2^M - \varepsilon_2 = \varepsilon_1 - \varepsilon_1^M > 0, \quad (17)$$

de sorte que

$$\varepsilon_2^M > \varepsilon_2. \quad (18)$$

Montrer de plus que

$$C_1^M = \frac{\varepsilon_1^M - \varepsilon_1}{\beta_{12}} = \frac{1}{2\beta_{12}} \left(\varepsilon_2 - \varepsilon_1 - \sqrt{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)^2 + 4\beta_{12}^2} \right) \quad (19)$$

et

$$C_2^M = \frac{\varepsilon_2^M - \varepsilon_2}{\beta_{12}} = \frac{1}{2\beta_{12}} \left(\varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \sqrt{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)^2 + 4\beta_{12}^2} \right). \quad (20)$$

En écrivant les équations aux valeurs propres explicitement, c'est-à-dire

$$\underline{\underline{h}} \begin{bmatrix} 1 \\ C_1^M \end{bmatrix} = \varepsilon_1^M \begin{bmatrix} 1 \\ C_1^M \end{bmatrix} \Leftrightarrow \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & \beta_{12} \\ \beta_{12} & \varepsilon_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ C_1^M \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 + \beta_{12}C_1^M \\ \beta_{12} + \varepsilon_2C_1^M \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1^M \\ \varepsilon_1^M C_1^M \end{bmatrix} \quad (21)$$

et

$$\underline{\underline{h}} \begin{bmatrix} C_2^M \\ 1 \end{bmatrix} = \varepsilon_2^M \begin{bmatrix} C_2^M \\ 1 \end{bmatrix} \Leftrightarrow \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & \beta_{12} \\ \beta_{12} & \varepsilon_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_2^M \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 C_2^M + \beta_{12} \\ \beta_{12} C_2^M + \varepsilon_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_2^M C_2^M \\ \varepsilon_2^M \end{bmatrix}, \quad (22)$$

on obtient les expressions

$$C_1^M = \frac{\varepsilon_1^M - \varepsilon_1}{\beta_{12}} \stackrel{\text{Eq. (14)}}{=} \frac{1}{2\beta_{12}} (\varepsilon_2 - \varepsilon_1 - \sqrt{\Delta}) \quad (23)$$

et

$$C_2^M = \frac{\varepsilon_2^M - \varepsilon_2}{\beta_{12}} \stackrel{\text{Eq. (16)}}{=} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_1^M}{\beta_{12}} = -C_1^M \quad (24)$$

qui sont équivalentes à celles des Eqs. (19) and (20).

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

$$\varepsilon_1^M \approx \varepsilon_1 + \frac{\beta_{12}^2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}, \quad (25)$$

$$\varepsilon_2^M \approx \varepsilon_2 + \frac{\beta_{12}^2}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}, \quad (26)$$

et les orbitales moléculaires

$$\varphi_1^M(\mathbf{r}) \approx \varphi_1(\mathbf{r}) + \frac{\beta_{12}}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \varphi_2(\mathbf{r}), \quad (27)$$

$$\varphi_2^M(\mathbf{r}) \approx \varphi_2(\mathbf{r}) + \frac{\beta_{12}}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \varphi_1(\mathbf{r}). \quad (28)$$

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

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

Comme $\Delta = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)^2 (1 + 4\eta^2)$, on peut procéder à l'approximation suivante

$$\sqrt{\Delta} \approx |\varepsilon_2 - \varepsilon_1| \times (1 + 2\eta^2) = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) (1 + 2\eta^2) = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 + \frac{2\beta_{12}^2}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \Leftrightarrow \varepsilon_2 - \varepsilon_1 - \sqrt{\Delta} \approx -\frac{2\beta_{12}^2}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (29)$$

d'où découlent tous les développements perturbatifs :

$$\varepsilon_1^M \stackrel{\text{Eq. (14)}}{\approx} \varepsilon_1 + \frac{\beta_{12}^2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}, \quad (30)$$

$$\varepsilon_2^M \stackrel{\text{Eqs. (17) et (30)}}{\approx} \varepsilon_2 - \frac{\beta_{12}^2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} = \varepsilon_2 + \frac{\beta_{12}^2}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}, \quad (31)$$

$$C_1^M \stackrel{\text{Eqs. (19) et (30)}}{\approx} \frac{\beta_{12}}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}, \quad (32)$$

$$C_2^M \stackrel{\text{Eq. (24)}}{=} -C_1^M \stackrel{\text{Eq. (32)}}{\approx} -\frac{\beta_{12}}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}, \quad (33)$$

et

$$\varphi_1^M(\mathbf{r}) \stackrel{\text{Eqs. (1) et (32)}}{\approx} \varphi_1(\mathbf{r}) + \frac{\beta_{12}}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \varphi_2(\mathbf{r}), \quad (34)$$

$$\varphi_2^M(\mathbf{r}) \stackrel{\text{Eqs. (2) et (33)}}{\approx} \varphi_2(\mathbf{r}) + \frac{\beta_{12}}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \varphi_1(\mathbf{r}). \quad (35)$$

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.

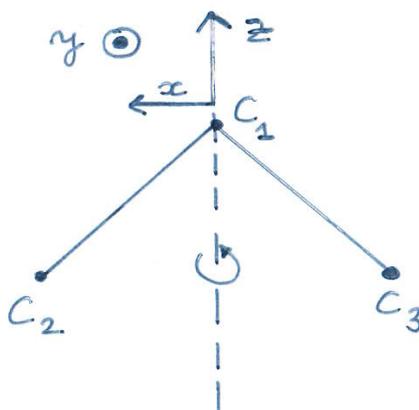


FIGURE 2 – Choix des axes du repère cartésien et numérotation des atomes de carbone. Les distances de liaison C_1C_2 et C_1C_3 sont supposées égales.

- 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 .
- 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). 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,

$$\underline{h} = \begin{bmatrix} \varepsilon & \beta & \beta \\ \beta & \varepsilon & 0 \\ \beta & 0 & \varepsilon \end{bmatrix}. \quad (36)$$

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

Les trois atomes de carbone sont équivalents donc $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \varepsilon \equiv \varepsilon_{2p_y}$. Cette énergie est celle d'un électron $2p$ du carbone. Les carbones C_2 et C_3 n'étant pas proches voisins, on néglige le recouvrement entre leurs orbitales $2p_y$ soit $\beta_{23} = \beta_{32} \approx 0$. Comme C_2 et C_3 sont à égale distance du carbone C_1 , il vient $\beta_{12} = \beta_{21} = \beta_{13} = \beta_{31} \equiv \beta$. Ce terme de couplage correspond essentiellement (au signe près) au recouvrement entre les orbitales $2p_y$ de deux carbones proches voisins. Ce dernier étant positif, il vient $\beta < 0$.

c) On considère les orbitales moléculaires suivantes :

$$\begin{aligned} \varphi_{a_2}^M(\mathbf{r}) &= p_2(\mathbf{r}) - p_3(\mathbf{r}), \\ \varphi_{b_2}^M(\mathbf{r}) &= \sqrt{2}p_1(\mathbf{r}) + p_2(\mathbf{r}) + p_3(\mathbf{r}), \\ \varphi_{b_2^*}^M(\mathbf{r}) &= \sqrt{2}p_1(\mathbf{r}) - p_2(\mathbf{r}) - p_3(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (37)$$

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'après l'Eq. (37) les représentations des orbitales moléculaires dans la base des orbitales atomiques sont

$$\underline{\varphi}_{a_2}^M = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix}, \quad \underline{\varphi}_{b_2}^M = \begin{bmatrix} \sqrt{2} \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}, \quad \underline{\varphi}_{b_2^*}^M = \begin{bmatrix} \sqrt{2} \\ -1 \\ -1 \end{bmatrix}. \quad (38)$$

On vérifie que

$$\underline{h} \underline{\varphi}_{a_2}^M = \begin{bmatrix} \varepsilon & \beta & \beta \\ \beta & \varepsilon & 0 \\ \beta & 0 & \varepsilon \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \varepsilon \\ -\varepsilon \end{bmatrix} = \underbrace{\varepsilon}_{\varepsilon_{a_2}^M} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix}, \quad (39)$$

$$\underline{h} \underline{\varphi}_{b_2}^M = \begin{bmatrix} \varepsilon & \beta & \beta \\ \beta & \varepsilon & 0 \\ \beta & 0 & \varepsilon \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sqrt{2} \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sqrt{2}\varepsilon + 2\beta \\ \sqrt{2}\beta + \varepsilon \\ \sqrt{2}\beta + \varepsilon \end{bmatrix} = \underbrace{\varepsilon + \sqrt{2}\beta}_{\varepsilon_{b_2}^M} \begin{bmatrix} \sqrt{2} \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}, \quad (40)$$

et

$$\underline{h} \varphi_{b_2^*}^M = \begin{bmatrix} \varepsilon & \beta & \beta \\ \beta & \varepsilon & 0 \\ \beta & 0 & \varepsilon \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sqrt{2} \\ -1 \\ -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sqrt{2}\varepsilon - 2\beta \\ \sqrt{2}\beta - \varepsilon \\ \sqrt{2}\beta - \varepsilon \end{bmatrix} = \underbrace{\varepsilon - \sqrt{2}\beta}_{\varepsilon_{b_2^*}^M} \begin{bmatrix} \sqrt{2} \\ -1 \\ -1 \end{bmatrix}. \quad (41)$$

- 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 carbones.

Comme $\beta < 0$ l'orbitale moléculaire de plus basse énergie est $\varphi_{b_2}^M$. La configuration électronique des électrons π est simplement notée $(b_2)^2$ et l'énergie totale associée vaut $2\varepsilon_{b_2}^M = 2\varepsilon + 2\sqrt{2}\beta$. D'après l'Eq. (37), $\varphi_{b_2}^M$ est une combinaison linéaire des trois orbitales $2p_y$ [le coefficient $\sqrt{2}$ attribué à la $2p_y$ du carbone central est plus grand que le coefficient des autres $2p_y$ (qui vaut 1) mais ne domine pas]. Par conséquent, chaque électron π occupant une orbitale $\varphi_{b_2}^M$ est bien délocalisé sur les trois carbones. Autrement dit, la probabilité de présence d'un électron π sur chacun des trois carbones est non nulle.

- 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).

En considérant la liaison C=C on revient au problème discuté dans la partie 1. du TD où deux orbitales atomiques (ici p_1 et p_2) interagissent avec comme terme de couplage $\beta_{12} \equiv \beta < 0$ et $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 \equiv \varepsilon$. On en déduit que, dans chaque forme mésomère, les deux électrons π occupent l'orbitale $p_1 + p_2$ (ils sont donc localisés sur les deux carbones C_1 et C_2) d'énergie $\varepsilon + \beta$, de sorte que l'énergie totale du système π vaut $2\varepsilon + 2\beta$.

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

Comme

$$2\varepsilon + 2\sqrt{2}\beta < 2\varepsilon + 2\beta, \quad (42)$$

on en déduit que, en se délocalisant sur l'ensemble des trois atomes de carbone, le système π voit son énergie diminuer et donc se stabilise.