

Chapitre II : Principes de base de la chimie quantique

I- Introduction

La mécanique quantique est le prolongement de la théorie des quanta, issue des travaux de **Planck**, de leur interprétation par Einstein et de leur application à la théorie atomique par Bohr et Sommerfeld. Elle explique la quantification de certaines grandeurs (énergie, moment cinétique) et fait émerger le principe d'exclusion de Pauli. La nouvelle conception des particules qui découle de la dualité onde-corpuscule, explicitée dans les travaux de **De Broglie** (1923) conduit à la mécanique ondulatoire.

Les méthodes de la mécanique quantique, qui font appel à la distribution des électrons répartis en orbitales autour de la molécule, impliquent des temps de calcul souvent élevés qui limitent leur usage à des petites molécules ou nécessitent le recours à de nombreuses approximations. Elles sont particulièrement adaptées au calcul des charges et des potentiels électrostatiques, à l'approche des mécanismes réactionnels ou à la polarisabilité. L'objectif de la mécanique quantique est principalement de déterminer l'énergie et la distribution électronique.

La chimie quantique définit la structure moléculaire comme un noyau autour duquel gravitent des électrons, qui sont décrits par leur probabilité de présence en un point et représentés par des orbitales. Les équations de la chimie quantique sont basées sur la résolution de l'équation de **SCHRÖDINGER** qui s'écrit pour les états stationnaires :

$$H \psi = E\psi$$

Où:

Ψ : Fonction d'onde de la molécule.

H : Hamiltonien totale d'une molécule comportant **N** noyaux et **n** électrons. Il est défini par la somme de cinq termes (cinétique des électrons, cinétique des noyaux, répulsion entre électrons, répulsion entre noyaux et le terme d'attraction électrons-noyaux).

E : Energie totale d'une molécule.

La résolution **exacte** de cette équation n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes mono-électroniques. Pour les systèmes polyélectroniques, on fait appel aux méthodes d'approximation, pour la résolution approchée de l'équation de SCHRÖDINGER.

1- Méthodes *ab-initio* (Hartree- Fock- Roothann):

Les méthodes *ab initio* sont des méthodes non empiriques, dont toutes les intégrales sont calculées rigoureusement et il n'y a pas d'approximations à faire sauf celle de Born Oppenheimer et l'approximation CLOA.

Dans les méthodes *ab-initio*, toutes les particules (noyaux et électrons) sont traitées explicitement. On n'utilise aucun paramètre empirique dans le calcul de l'énergie. L'hamiltonien d'un système à n électrons et N noyaux est donné par :

$$H_{tot} = T_E + T_N + V_{EN} + V_{EE} + V_{NN} \quad (\text{déjà vu en 3L})$$

T_E : l'énergie cinétique des n électrons.

T_N : l'énergie cinétique des N noyaux.

V_{EN} : l'énergie d'attraction électrons- noyaux.

V_{EE} : l'énergie de répulsion électron- électron.

V_{NN} : l'énergie de répulsion noyau- noyau.

D'après l'approximation de Born Oppenheimer qui suppose que les noyaux sont fixes, l'énergie cinétique des noyaux s'annule et l'énergie de répulsion entre noyaux se ramène à une constante.

$$H_{tot} = T_E + V_{EN} + V_{EE} + V_{NN}$$

$$H_{tot} = H_{\text{électronique}} + H_{\text{nucléaire}}$$

$$H_{\text{électronique}} = T_E + T_{EN} + V_{EE}$$

$$H_{\text{nucléaire}} = V_{NN}$$

Et d'après le théorème des électrons indépendants l'énergie totale sera égale à:

$$E_{tot} = E_{\text{électronique}} + E_{\text{nucléaire}}$$

Donc le problème réside dans le calcul de l'énergie électronique et l'équation à résoudre est de la forme :

$$H_{\text{élec}} \Psi_{\text{élec}} = E_{\text{élec}} \Psi_{\text{élec}}$$

2- Méthodes semi-empiriques :

L'inconvénient dans les méthodes *ab-initio* est que la quasi-totalité du temps de calcul est consommé par les calculs des intégrales, et dans le but de réduire ce temps de calcul, on utilise les méthodes semi empiriques, dans lesquelles une partie des calculs de Hartree-Fock est remplacée par des paramètres ajustés sur des valeurs expérimentales

Les méthodes semi empiriques ne considèrent que les électrons de la couche de valence ; les électrons des couches internes sont inclus dans le cœur nucléaire et parmi ces méthodes on trouve :

- **Méthode CNDO/2** (Complete Neglecting of Differential Overlap / version 2) : Cette méthode a été proposée par *Pople Santry* et *Segal* en 1965-1966. Elle est basée sur l'approximation valentielle et ZDO (Zero- differential overlap).
- **Méthode INDO** (Intermediate Neglecting of differential Overlap): 1967. Elle permet de distinguer entre les états singulets et les états triplets d'un système en conservant les intégrales d'échange.
- **Méthode NDDO** (Neglect of Diatomic Differential Overlap): proposée par Pople en 1965. Toutes les intégrales biélectroniques bicentrées sont retenues.
- **Méthode MINDO/3** (Modified INDO, version 3) :1975. Elle est paramétrée pour reproduire les données expérimentales et elle utilise un algorithme Davidon- Fletcher qui est plus sophistiqué.
- **Méthode MNDO** (Modified Neglect of Diatomic Differential Overlap): proposée par Dewar en 1977.
- **Méthode AM1** (Austin Model 1) : proposée par Dewar en 1985. Elle corrige le terme de répulsion cœur- cœur.
- **Méthode PM3** (Parametric Method 3) : proposée par Stewart en 1989. Elle utilise une procédure de paramétrisation automatique au cours des calculs.

II- La théorie des orbitales moléculaires ou Méthode LCAO

(MO = LCAO, *Linear Combination of Atomic Orbitals*)

1- Rappel :

C'est une méthode approximative proposée par Mulliken en 1935, qui consiste à adopter que l'orbitale moléculaire (MO) (Ψ_i) peut être écrite sous la forme d'une combinaison linéaire de n fonctions d'onde d'orbitales atomiques φ_a et φ_b .

$$\Psi_i = \sum_{j=1}^n c_{ij} \varphi_j$$

c_{ij} : sont les coefficients des OA (φ_j) dans les OM (Ψ_i)

NB : Les O.A. prises en considération sont les O.A. de valence de chaque atome : c'est la base donc utilisée pour développer les combinaisons linéaires.

2- Fonction d'onde électronique

La fonction d'onde électronique doit satisfaire au *principe de Pauli* ; elle doit inclure le spin de l'électron, sous la forme de *spin-orbitale*.

3- Principe de Pauli ou principe ou d'antisymétrie

On connaît sous le nom de principe de Pauli une condition à laquelle est soumise une fonction d'onde multiélectronique afin de satisfaire à l'indiscernabilité des électrons. Dans un système formé de n particules identiques, il n'existe pas de moyen physique de distinguer et de « suivre » l'une d'entre elle. La fonction d'onde du système $\psi(1, 2 \dots i \dots j \dots n)$ doit donc être telle que ses propriétés observables sont inchangées lors de la permutation des coordonnées de deux particules : En particulier, la densité de probabilité ψ^2 , qui doit être inchangée en tout point

$$\psi^2(1, 2 \dots i \dots j \dots n) = \psi^2(1, 2 \dots j \dots i \dots n)$$

(on suppose ici les fonctions réelles). Soit : $\psi(\dots i \dots j \dots) = \pm \psi(\dots j \dots i \dots)$

La nature du signe dépend de type de corpuscule. Pour les électrons et autres particules de spin semi entier (*fermions*) c'est le signe $-$ qui doit être retenu. Une fonction d'onde multiélectronique doit donc être *antisymétrique* lors de la permutation de deux coordonnées de deux particules.

Spin-orbitale

Il existe deux fonctions propres α et β de l'opérateur z_s , projection du moment cinétique sur un axe z , associées respectivement aux valeurs propres $m_s = +\frac{1}{2}$ et $m_s = -\frac{1}{2}$.

Pour un électron dans un atome ou une molécule, s'il n'existe pas de terme énergétique dépendant à la fois de ses coordonnées spatiales et de son spin (*couplage spin-orbite* négligeable)

$$u_1 = \varphi_{\text{esp}} \alpha$$

$$u_2 = \varphi_{\text{esp}} \beta$$

4- Déterminant de Slater

Pour tenir compte du spin on peut donc, dans l'approximation orbitale écrire la fonction multiélectronique d'un système à n électrons sous la forme d'un produit de spin-orbitales :

$$\psi(1, 2, \dots, n) = u_1(1) u_2(2) \dots u_n(n)$$

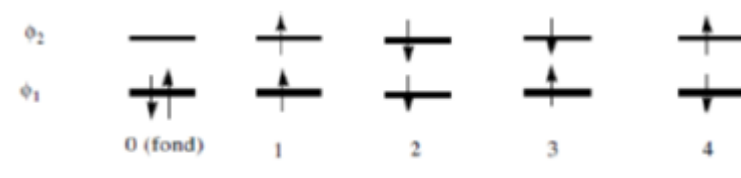
Cependant, cette fonction ne satisfait pas à l'exigence d'antisymétrie. Si on permute les coordonnées 1 et 2, $u_1(1) u_2(2)$ est remplacé par $u_1(2) u_2(1)$ qui ne présentent en général aucune

relation entre eux. C'est pourquoi on exprime Ψ sous la forme d'un déterminant construit de la façon suivante :

$$\Psi = N \begin{vmatrix} u_1(1) & u_2(1) & \dots & u_n(1) \\ u_1(2) & u_2(2) & \dots & u_n(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ u_1(n) & u_2(n) & \dots & u_n(n) \end{vmatrix}$$

Dans un ensemble de deux électrons de nombres de spins s_1 et s_2 , le nombre de spin total peut varier par valeurs entières de $S = s_1 + s_2 = 1$ à $S = s_1 - s_2 = 0$

Nous allons chercher les fonctions d'onde antisymétrisées que l'on peut construire dans l'approximation orbitale avec deux orbitales d'espace ϕ_1 et ϕ_2 et deux électrons notés 1 et 2. Elles correspondent aux configurations suivantes :



Un tel système n'est pas aussi restrictif qu'il pourrait sembler. Il correspond au cas de l'atome avec ses deux orbitales de plus basse énergie 1s et 2s, mais aussi à la molécule H_2 , avec son couple d'OM σ et σ^* , et décrit de façon approchée l'état fondamental et les états excités les plus bas de toute molécule à couches électronique complètes.

Le déterminant de Slater est de la forme :

$$\Psi_i = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{vmatrix} u_1(1) & u_1(2) \\ u_2(1) & u_2(2) \end{vmatrix}$$

L'état fondamental présente les deux spin-orbitales

$$u_1 = \phi_1 \alpha$$

$$u_2 = \phi_1 \beta$$

et se développe selon

$$\begin{aligned}\Psi_0 &= \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_1(2)\beta(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{\sqrt{2}}{2} [\phi_1(1)\alpha(1)\phi_1(2)\beta(2) - \phi_1(2)\alpha(2)\phi_1(1)\beta(1)] \\ &= \phi_1(1)\phi_1(2) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \frac{\sqrt{2}}{2}\end{aligned}$$

5- Calcul des orbitales moléculaires

D'après l'approximation orbitale, si on connaît des solutions ψ_1 et ψ_2 , de valeurs propres respectives E_1 et E_2 , d'hamiltoniens $\hat{H}(1)$ et $\hat{H}(2)$ faisant intervenir chacun les coordonnées d'un seul électron, alors le produit $\psi_1(1) \cdot \psi_2(2)$ est une solution de l'opérateur somme $\hat{H} = \hat{H}(1) + \hat{H}(2)$ avec la valeur propre est $E_1 + E_2$. Le simple produit des fonctions d'onde ne satisfaisant pas à l'indiscernabilité des électrons doit être remplacé par un déterminant de

Slater.

Les orbitales moléculaires (OM) sont de la forme :

$$\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$$

Elles constituent des fonctions propres approchées de \hat{H} qui seront optimisées par la méthode des variations. L'énergie moyenne E d'un électron décrit par cette fonction est donnée par le postulat de la mécanique quantique

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

Soit

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

En appliquant le théorème variationnel ;

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0$$

Et après réarrangement des équations, on aboutit à un déterminant qu'on appelle déterminant séculaire et qui prend la forma suivante :

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

Il se traduit par une équation du second degré en E dont les solutions sont E1 et E2 ou E et E*.

$$E = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S}$$

$$E^* = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S}$$

Et en fin, les fonctions d'ondes sont déduites toujours à partir du même déterminant mais en remplaçant à chaque fois par les valeurs des énergies obtenues et on calcule les Ci en considérant la condition de normalisation.

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

➤ Signification des termes Hij et Sij

a) Les Sij représentent les intégrales de recouvrement entre les O.A. i et j , avec

$$S_{ij} = \langle \varphi_i / \varphi_j \rangle = \int \varphi_i^* \varphi_j dv \quad \text{et on a :} \quad 0 \leq S_{ij} \leq 1$$

✓ Si Sij=0, cela signifie que les O.A. φ_i et φ_j sont orthogonales.

✓ Si Sij=1, cela veut dire que les O.A. sont normalisées

b) Les Hij représentent l'intégrale coulombienne, ou tout simplement l'énergie de la liaison entre les O.A. i et j : avec

$$H_{ij} = \langle \varphi_i / H / \varphi_j \rangle = \int \varphi_i^* H \varphi_j dv$$

Si i=j ; $H_{ii} = \langle \varphi_i / H / \varphi_i \rangle = \int \varphi_i^* H \varphi_i dv$; et c'est l'énergie de l'électron dans son O.A. isolée (avant liaison).

Remarque : les Hij et Hii sont des énergies, elles sont donc négatives.

➤ Application à une molécule diatomique AB

Soit le cas le plus simple d'une molécule diatomique et homonucléaire (H₂ par exemple) A-B, chacun des atomes ramène une O.A. ; la base est donc constituée de deux O.A.

➤ Le déterminant séculaire s'écrit alors :

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{12}-ES_{12} \\ H_{21}-ES_{21} & H_{22}-E \end{vmatrix} = 0 \quad \begin{matrix} S_{12}=S_{21}, S_{11}=S_{22}=1 \\ \text{et } H_{12}=H_{21} \text{ (hermiticité)} \end{matrix}$$

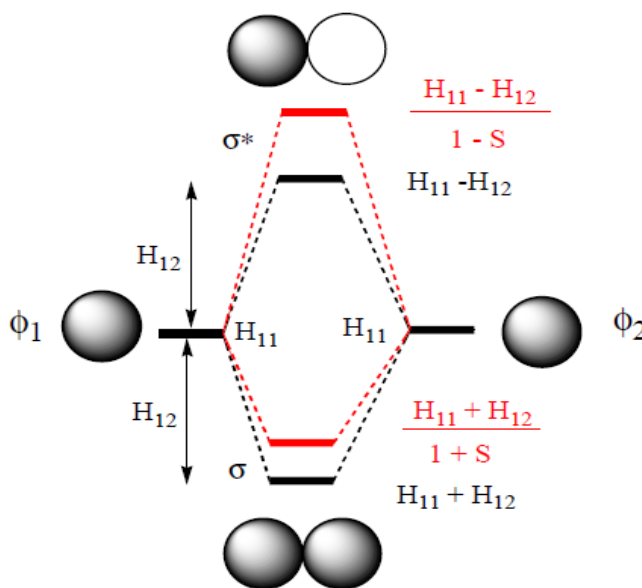
On obtient une équation du second degré ; ayant deux solutions notées E₁ ou E et E₂ ou E*.

$$\begin{aligned} (H_{11}-E)^2 &= (H_{12}-ES_{12})^2 & \implies & E(1+S_{12})=H_{11}+H_{12} \rightarrow E = \frac{H_{11}+H_{12}}{1+S_{12}} \\ (H_{11}-E) &= \pm (H_{12}-ES_{12}) & & E(1-S_{12})=H_{11}-H_{12} \rightarrow E^* = \frac{H_{11}-H_{12}}{1-S_{12}} \end{aligned}$$

Par comparaison des deux valeurs : E₁ > E₂, dans ce cas E₁ est le niveau liant et E₂ sera donc l'antiliant.

Remarque : Les intégrales d'échange Hij sont toujours négatives ; pour S > 0, on obtient deux solutions pour l'énergie : E ou E₁ < H₁₁ et E* ou E₂ > H₁₁.

➤ Schématiquement ; le diagramme d'énergie sera :



III- Méthode de calcul de Hückel simple.

1) Principe de la méthode :

- La méthode est basée sur l'application de la méthode variationnelle de combinaison linéaire des orbitales atomiques, qu'on a déjà vue au premier chapitre (théorie des orbitales moléculaires); seulement en ajustant les paramètres du déterminant séculaire.
- Les niveaux d'énergie moléculaires sont exprimés en fonction de deux paramètres, appelés α , l'énergie d'un électron dans une orbitale 2p et β , l'énergie d'interaction entre deux orbitales 2p (la mesure dans laquelle un électron est stabilisé en lui permettant de délocaliser entre deux orbitales).
- En outre, le procédé permet également de déterminer quelques propriétés : comme le calcul de la densité de charge pour chaque atome, la fraction d'ordre de liaison entre deux atomes de carbone, et l'ensemble moment dipolaire moléculaire.

Remarque : On note souvent $\alpha_C = \alpha$ et $\beta_{CC} = \beta$.

a) Rappels sur le déterminant séculaire :

Exemple d'application le radical allyle $CH_2=CH-CH_2$

C'est un système à 3 atomes et 3 électrons π ; le déterminant séculaire s'écrit de la manière suivante:

$$0 = \begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - E & H_{23} - ES_{23} \\ H_{13} - ES_{13} & H_{23} - ES_{23} & H_{33} - E \end{vmatrix}$$

Dans l'approximation de Hückel, qui est valable quel que soit l'hydrocarbure conjugué :

- Pour chaque atome de carbone, $H_{ii} = \alpha$: c'est l'intégrale coulombienne que l'on calcule pour l'atome seul en utilisant les approximations de Slater.
- Si $i \neq j$, $H_{ij} = 0$, sauf si $i = j \pm 1$ (les deux atomes sont adjacents). Dans ce cas, $H_{ij} = \beta$: c'est l'intégrale de résonance, ou intégrale de recouvrement.
- Si $i \neq j$; $S_{ij} = 0$; sinon il vaut 1.

Le déterminant devient alors :

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \Leftrightarrow (\alpha - E) \times [2 \times \beta^2 - (\alpha - E)^2] = 0$$

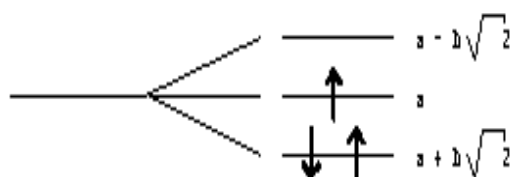
On constate que chaque ligne correspond à un atome participant à la conjugaison, que l'on attribue la valeur x à l'atome lui-même, la valeur 1 à un atome adjacent, et la valeur 0 à tout autre atome.

1) Résolution du déterminant et calcul des énergies et des fonctions d'ondes.

- La résolution du déterminant séculaire donne les trois valeurs propres de l'énergie, et qui sont :

$$E_1 = \alpha \quad , \quad E_2 = \alpha - \beta\sqrt{2} \quad , \quad E_3 = \alpha + \beta\sqrt{2}$$

- Le diagramme d'énergie aura donc l'allure suivante :



Les 3 niveaux sont occupés par les 3 électrons.

- L'énergie totale des électrons est donc :

$$E = 3\alpha + 2\beta\sqrt{2}$$

- Le calcul de l'énergie du radical, en le considérant constitué de la double liaison et d'un atome de carbone donne le résultat suivant :

$$E' = 3\alpha + 2\beta$$

- L'énergie de résonance (qu'on verra plus loin), ou de conjugaison vaut donc $E - E'$, soit

$$\Delta E = \beta(\sqrt{2} - 1) = 0,414\beta$$

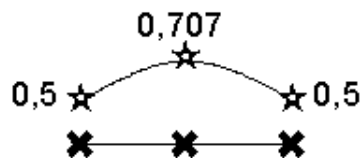
- Détermination des coefficients c_i des 3 orbitales moléculaires.

Il suffit de remplacer dans les équations du déterminant séculaire, E par les 3 valeurs propres successivement. La résolution du système en c_i et en ajoutant la condition de normalisation des fonctions, donne les expressions des fonctions d'ondes relatives à chaque valeur propre :

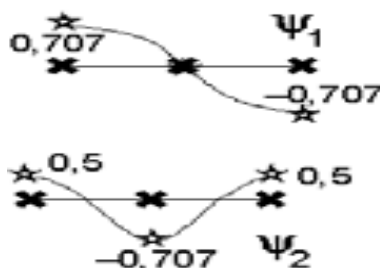
$E = E_1$	$E = E_2$	$E = E_3$
$\psi_1 = \frac{\varphi_1 - \varphi_3}{\sqrt{2}}$	$\psi_2 = \frac{1}{2}(\varphi_1 - \varphi_2\sqrt{2} + \varphi_3)$	$\psi_3 = \frac{1}{2}(\varphi_1 + \varphi_2\sqrt{2} + \varphi_3)$

➤ Dessin des OM.

On constate donc que la fonction correspondant à la plus basse énergie (ψ_3) est positive sur chaque atome de carbone, et donc sur toute la molécule. Cette fonction ne présente pas de zéro (nœud) sur la molécule. Graphiquement, on peut dessiner cet état de chose ainsi :



ψ_1 est une fonction qui présente un zéro (un nœud) sur un atome de carbone, et aucun zéro entre deux atomes consécutifs : c'est une fonction non liante. Par contre ψ_2 , qui s'annule deux fois (deux nœuds) sur la molécule et entre chaque atome de carbone, est une fonction antiliante.



2) Les formules de Coulson

Coulson a montré qu'on peut calculer les énergies et les fonctions d'ondes des systèmes conjugués à partir des équations mathématiques tous simplement.

➤ Polyènes linéaires.

Pour un polyène linéaire de formule C_nH_{n+2} , les niveaux d'énergie des polyènes conjugués comportant n atomes de carbone, ainsi que le coefficient de l'atome i ($1 \leq j \leq n$) dans l'orbitale j peuvent être calculés par la relation de COULSON :

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

$$c_j^i = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin\left(\frac{ij\pi}{n+1}\right)$$

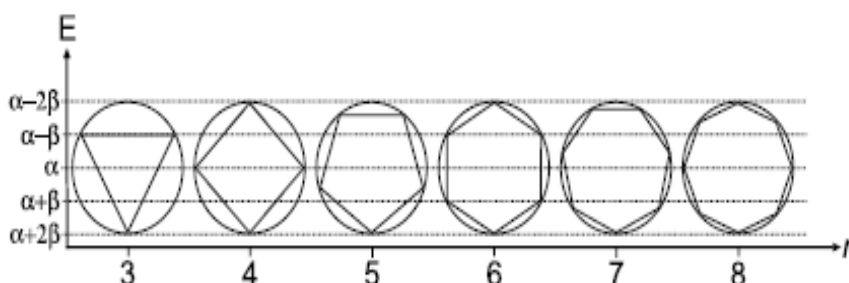
➤ Polyènes cycliques

Pour un polyène cyclique C_nH_n , comme le benzène ; les niveaux d'énergie ainsi que les coefficients c_j sont calculés par les relations suivantes.

$$\epsilon_i = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{i-1}{n}2\pi\right) \quad \begin{cases} -\frac{n-1}{2} \leq i \leq \frac{n-1}{2} & \text{si } n \text{ est impair} \\ -\frac{n}{2} \leq i \leq \frac{n}{2} & \text{si } n \text{ est pair} \end{cases}$$

$$c_{i,j} = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{n}} \sin\left(j\frac{i-1}{n}2\pi\right) & \text{pour } j > 0 \\ \sqrt{\frac{2}{n}} \cos\left(j\frac{i-1}{n}2\pi\right) & \text{pour } j \leq 0 \end{cases}$$

- Ceci peut se retrouver en utilisant le cercle de Frost, valable pour les cycles plans C_nH_n : on place le polygone régulier dans un cercle centré en α et de rayon 2β , une pointe en bas : la projection orthogonale des sommets du polygone sur l'axe des énergies nous donne les valeurs des énergies des orbitales comme c'est bien représenté sur la figure suivante.



- Exemples d'applications : le butadiène (A faire en TD).
- Propriétés des orbitales moléculaires : De façon générale :
- Si le nombre d'atomes de carbone est pair, il en résulte $n/2$ OM. liantes et $n/2$ OM. antiliantes.
 - Si le nombre d'atome est impair ; il existe toujours un niveau non liant d'énergie $E=\alpha$.
 - A toute OM. d'énergie $\alpha + x\beta$ correspond un niveau $\alpha - x\beta$.
 - Toutes les OM. de numéros impairs sont symétriques par rapport à plan qui passe par le milieu de la chaîne carbonée.
 - Toutes les OM. de numéros pairs sont antisymétriques par rapport à un plan qui passe par le milieu du polyène.
- Allure des OM. des polyènes : On peut dessiner de façon qualitative les OM. du système π des polyènes linéaires, en respectant les principes suivants :
- L'OM. la plus basse est totalement symétrique ; elle n'a aucun nœud.
 - La suivante présente une inversion de signe (1 nœud)

- c) La seconde présente 2 inversions de signes (2 nœuds), etc..
 d) Le dernier doit présenter (n-1) nœuds ou inversion (n étant le nombre d'atome de carbone).

3) Extension aux hétéroatomes

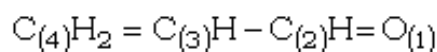
- 1) La théorie e Huckel est aussi applicable aux systèmes π des molécules contenant des hétéroatomes comme O, N, S, les halogènes, etc.. . On exprime, dans ce cas, les intégrales coulombiennes et de résonance en fonction des paramètres du carbone et de l'électronégativité des atomes : et on pose donc :

$$\alpha_X = \alpha + h_X\beta \text{ et } \beta_X = k_X\beta.$$

h et k sont des paramètres donnés pour chaque type d'hétéroatomes. On donne certains de ces paramètres pour quelques hétéroatomes dans le tableau suivant.

Paramètres de la méthode de Hückel	Intégrale coulombienne	Intégrale de résonance
Carbone	$\alpha_C = \alpha$	$\beta_{CC} = \beta$
Oxygène à 1 électron	$\alpha_O = \alpha + \beta$	$\beta_{CO} = \beta$
Oxygène à 2 électrons	$\alpha_O = \alpha + 2\beta$	$\beta_{CO} = 0.8\beta$
Azote à 1 électron	$\alpha_N = \alpha + 0.5\beta$	$\beta_{CN} = \beta$
Azote à 2 électrons	$\alpha_N = \alpha + 1.5\beta$	$\beta_{CN} = 0.8\beta$
Fluor	$\alpha_F = \alpha + 3\beta$	$\beta_{CF} = 0.7\beta$
Chlore	$\alpha_{Cl} = \alpha + 2\beta$	$\beta_{CCl} = 0.4\beta$
Brome	$\alpha_{Br} = \alpha + 1.5\beta$	$\beta_{CBr} = 0.3\beta$
Methyle (modèle hétéroatomique)	$\alpha_{Me} = \alpha + 2\beta$	$\beta_{CMe} = 0.7\beta$

Exemple d'application : Étude des orbitales délocalisées du propène

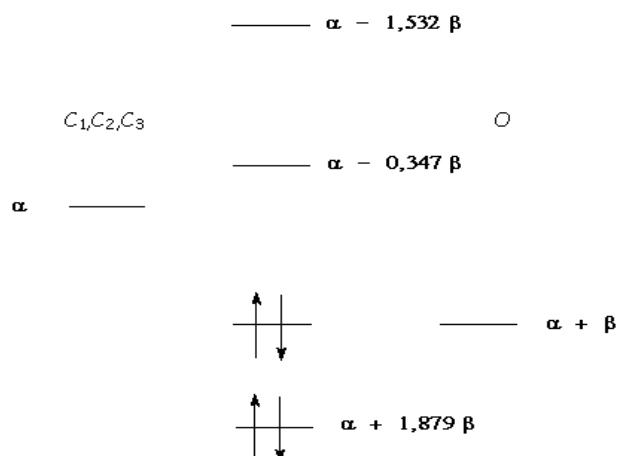


- Le système π contient 4 atomes et 4 électrons π , donc Le déterminant séculaire d'écrit alors:

$$\begin{vmatrix} x+1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \begin{cases} E_1 = \alpha + 1,879 \beta \\ E_2 = \alpha + \beta \\ E_3 = \alpha - 0,347 \beta \\ E_4 = \alpha - 1,532 \beta \end{cases}$$

$O = CH - CH = CH_2$

- Les solutions sont au nombre de 4 ; Cela donne le diagramme énergétique suivant :



- Cela nous donne une énergie électronique pour le système π égale à : $4\alpha + 5,758 \beta$.
- Un calcul simple donne l'énergie du système π de C=O isolé ; on trouve $2\alpha + 3,236 \beta$.
- Celle de l'éthylène vaut $2\alpha + 2\beta$. L'énergie de résonance du propenal vaut :

$$ER = 4\alpha + 5,758\beta - (2\alpha + 3,236 \beta + 2\alpha + 2\beta) = 0,522\beta.$$

On constate d'autre part que la densité électronique est concentrée sur l'atome d'oxygène.

- Cherchons maintenant l'expression des OM π du propenal :

$E = E_1$: nous obtenons le système suivant :

$$\begin{cases} (-1,879\beta + \beta)c_1 + \beta c_2 = 0 \\ (-1,879\beta)c_2 + \beta c_1 + \beta c_3 = 0 \\ (-1,879\beta)c_3 + \beta c_2 + \beta c_4 = 0 \\ (-1,879\beta)c_4 + \beta c_3 = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} (-0,879\beta)c_1 + \beta c_2 = 0 \\ (-1,879\beta)c_2 + \beta c_1 + \beta c_3 = 0 \\ (-1,879\beta)c_3 + \beta c_2 + \beta c_4 = 0 \\ (-1,879\beta)c_4 + \beta c_3 = 0 \end{cases} \Leftrightarrow$$

$$\begin{cases} c_2 = 0,879c_1 \\ c_3 = 0,652c_1 \\ c_3 = 1,879c_4 \\ c_4 = 0,347c_1 \end{cases} \text{ La fonction d'onde est normée } \Rightarrow c_1^2(1 + 0,879^2 + 0,652^2 + 0,347^2) = 1$$

On en déduit :

$$c_1 = 0,657 ; \text{ et } \psi_1 = 0,657 \varphi_1 + 0,577 \varphi_2 + 0,428 \varphi_3 + 0,228 \varphi_4$$

De la même manière, on obtient les autres OM :

$$\psi_2 = 0,577 \varphi_1 - 0,577 \varphi_3 - 0,577 \varphi_4$$

$$\psi_3 = 0,428 \varphi_1 - 0,577 \varphi_2 - 0,228 \varphi_3 + 0,657 \varphi_4$$

$$\psi_4 = 0,228 \varphi_1 - 0,577 \varphi_2 + 0,657 \varphi_3 - 0,428 \varphi_4$$

4) Analyse des OM. de Huckel

On peut déduire quelques propriétés des systèmes conjugués par cette méthode pour prévoir une certaine réactivité comme la substitution électrophile (SE), substitution nucléophile (SN) etc...

1) Charge formelle ou densité de charge q_r

C'est la densité électronique portée par l'atome r , elle est donnée par l'expression suivante :

$$q_r = \sum_j n_j \cdot c_{jr}^2$$

j est le numéro de l'orbitale moléculaire et n étant le nombre d'électrons remplissant la $j^{\text{ème}}$ orbitale moléculaire.

Cette densité permet de prévoir la nature des réactions pouvant avoir lieu sur l'atome r , et on a de façon générale :

- ✓ Une SE se fait sur l'atome ayant une densité de charge q_r élevée.
- ✓ Une SN se fait sur l'atome ayant une densité de charge basse.

2) Calcul de l'indice de liaison P_{rs}

C'est la densité électronique entre deux atomes voisins r et s , elle permet d'estimer la longueur de la liaison r - s , et elle est donnée par l'expression suivante :

$$P_{rs} = \sum_j n_j c_{jr} c_{js}$$

r et s sont les deux atomes liés, j étant le numéro de l'orbitale moléculaire et n le nombre d'électrons dans le niveau j (OM.).

Et plus l'indice de liaison est élevé, plus la liaison est courte et vis versa.

Pour les hydrocarbures conjugués, la longueur de liaison est donnée par la relation :

$$R_{rs} = A - B \cdot P_{rs}, \text{ avec } A = 1.517 \text{ \AA} \text{ et } B = 0.18 \text{ \AA}.$$

3) Charge nette Q_r

C'est la charge ionique portée par l'atome r , elle est donnée par la relation :

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_r = 1 - q_r, \text{ pour un atome participant avec un électron au système } \pi \\ Q_r = 2 - q_r, \text{ pour un atome participant avec deux électrons au système } \pi \end{array} \right.$$

1) Le radical allyle

- Le calcul des densités électroniques et des indices de liaison a donné les valeurs suivantes :

$$q_1 = 2 \times \left(\frac{1}{2}\right)^2 + 1 \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 + 0 \times \left(\frac{1}{2}\right)^2 = 1$$

$$q_2 = 2 \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 + 1 \times (0)^2 + 0 \times \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1$$

$$q_3 = 2 \times \left(\frac{1}{2}\right)^2 + 1 \times \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 + 0 \times \left(\frac{1}{2}\right)^2 = 1$$

$$p_{12} = 2 \times \left(\frac{1}{2}\right) \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) + 1 \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \times 0 + 0 \times \left(\frac{1}{2}\right) \times \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right) = 0,707$$

$$p_{23} = 2 \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \times \left(\frac{1}{2}\right) + 1 \times 0 \times \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right) + 0 \times \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \times \left(\frac{1}{2}\right) = 0,707$$

- D'après ces valeurs, On constate donc que l'indice de liaison π est le même pour les deux liaisons. La vision classique de la délocalisation donnait un indice de 1 pour les deux liaisons (soit 0,5 pour chaque liaison). On constate une augmentation de cet indice dans le modèle de Hückel, ce qui correspond à l'augmentation de l'énergie de chaque liaison due à l'énergie de résonance. Ces mêmes liaisons auront une longueur intermédiaire entre celle d'une liaison simple et celle d'une liaison double.
- L'Indice total de liaison ($\sigma + \text{Prs}$) : 1,707.
- Le calcul de la longueur liaison en fonction de l'indice de liaison donne $R_{rs} = 0,137$ nm.
- Pour les charges nettes, elles valent toutes zéro, c'est au fait un radical.

2) Le propénal

- Le calcul des densités de charges donne.

$$q(O) = 2 \times 0,657^2 + 2 \times 0,577^2 = 1,53$$

$$q(C_2) = 2 \times 0,577^2 + 0 \times 0,577^2 = 0,67$$

$$q(C_3) = 2 \times 0,428^2 + 2 \times 0,577^2 = 1,03$$

$$q(C_4) = 2 \times 0,228^2 + 2 \times 0,577^2 = 0,77$$

On constate donc que le C le plus électrophile est celui du carbonyle, suivi de près par le carbone en 4 (addition 1,4)

- Les indices de liaison sont les suivants

$$P_{(O-C_1)} = 2 \times 0,657 \times 0,577 + 2 \times 0,577 \times 0 = 0,76$$

$$P_{(C_1-C_2)} = 2 \times 0,577 \times 0,428 - 2 \times 0,228 \times 0 = 0,49$$

$$P_{(C_1-C_3)} = 2 \times 0,428 \times 0,228 + 2 \times 0,577^2 = 0,86$$

On constate bien l'apparition d'un caractère π pour la liaison C1 – C2 ($P=0.49$). De plus l'indice de liaison total est > 2 (2,12), ceci étant une nouvelle preuve du phénomène de résonance.

VI/ Aromaticité et stabilité

1) Règle de $4n+2/4n$ de Huckel

Huckel a constaté que les systèmes comportant 2 ; 6 ou 10 $\epsilon\pi$ étaient stabilisés par délocalisation, alors que ceux à 4 ou 8 $\epsilon\pi$ étaient déstabilisés,

Comme le benzène qui compte à 6 $\epsilon\pi$ → très stable	}
Et le cyclobutadiène avec 4 $\epsilon\pi$ → très instable	

Il a donc généralisé ces règles à tous les annulènes, sa règle stipule que : Les annulènes ayant $(4n+2)$ $\epsilon\pi$ sont stables par délocalisation électronique, alors que ceux à $4n$ $\epsilon\pi$ sont instables.

2) Calcul de l'énergie de résonance

Cette grandeur peut être calculée facilement dans le cadre de la théorie de Huckel, par définition c'est la différence d'énergie d'un système (hypothétique) de doubles liaisons isolées d'énergie $2(\alpha+\beta)$ (énergie d'une double liaison à deux électrons) et l'énergie électronique du système conjugué calculé, elle est calculée par l'expression suivante :

$$E_{\text{res}} = E_{\text{deloc}} - E_{\text{loc}}$$

Exemple : Pour le butadiène traité plus haut, l'énergie de résonance ou de conjugaison sera :

$$E_{\text{résonance}} = 4(\alpha+\beta) - 2(\alpha+1,618\beta) - 2(\alpha+0,618\beta) = -0,472\beta \text{ (valeur positive car } \beta < 0)$$

3) Aromaticité et antiaromaticité

On parle de composés aromatiques lorsqu'une molécule répond à certains critères, il faut :

- ✓ Qu'il possède $4n + 2$ électrons π ($n= 1, 2, \dots$). C'est la règle de Hückel ;
 - ✓ Qu'il soit plan et que tous les atomes soient hybridés sp^2 .
 - ✓ Que tous les électrons π soient dans un même plan.
- Si ces deux conditions sont respectées alors le composé est aromatique. Si un composé ne possède que $4n$ électrons π alors on dit qu'il est anti-aromatique.

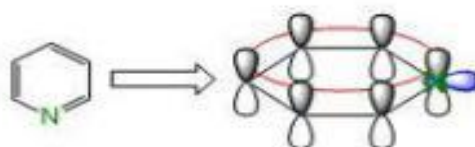
Il existe donc trois catégories de composés :

- ✓ Les aromatiques qui possèdent $4n + 2$ électrons π ;
- ✓ Les anti-aromatiques qui ne possèdent que $4n$ électrons π ;
- ✓ Les composés non aromatiques qui ne sont ni anti-aromatiques, ni aromatiques.

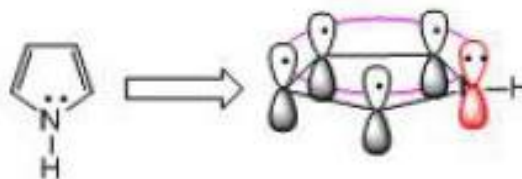
Exemples : Le plus connu est le benzène. Il possède bien $4n+2$ électrons π avec $n=1$ et de plus tous ses électrons π sont bien dans un même plan. Pour représenter le benzène il existe plusieurs notations.



- La pyridine : c'est presque le même cas qu'avec le benzène, car ici l'atome d'azote possède un doublet libre, mais ce doublet n'est pas dans le même plan que les électrons π . Donc la règle des $4n+2$ électrons π est respectée.



- L'homologue inférieur de la pyridine à savoir le pyrrole, qui possède $4n+2$ électrons π . Mais cette fois ci le doublet libre de l'azote participe à l'aromaticité.



- Ce composé n'est pas aromatique, c'est un triène conjugué qui possède $4n+2$ électrons π mais ne sont pas dans un même plan.



Remarques :

- ✓ Grâce à leur structure cyclique, les composés aromatiques sont très stables. Les réactions susceptibles d'entraîner une perte d'aromaticité, autrement dit une rupture du cycle, sont très difficiles à réaliser.
- ✓ À l'inverse, ils sont impliqués dans des réactions de substitution électrophile, qui d'une part préservent le cycle et qui, d'autre part, sont faciles à réaliser.
- ✓ Ces réactions ont de l'intérêt pour l'industrie chimique et la recherche, puisqu'elles permettent de synthétiser une grande variété de substances aromatiques. Par exemple, le nitrobenzène, utilisé dans la fabrication des vernis et des cirages ; etc..

4) Energie de formation du système π

Cette grandeur est estimée par la méthode de Huckel simple à partir de l'énergie des atomes libres par la relation suivante :

$$E_f = E(\text{atomes libres}) - E_{\text{deloc}}(\text{système } \pi)$$

Par exemple pour le radical allyle ; l'énergie des atomes libres vaut $2(\alpha + \beta) + \alpha$ soit une double liaison et un atome de carbone, le reste est simple, il suffit de faire les calculs ;

$$E_f = 3\alpha + 2\beta - (3\alpha + 2\sqrt{2}\beta)$$

5) Théorie de Huckel étendue

Cette méthode date de 1963 et a été développée par Roald Hoffmann. Elle s'applique à toutes les molécules, et inclut tous les électrons σ et les π . Elle utilise la relation de Wolfsberg Helmholtz suivante pour le calcul de l'intégrale coulombienne :

$$H_{ij} = 1,75/2 (H_{ii} + H_{jj}) S_{ij}$$

Où, on retrouve le fait que $H_{ij} = \beta_{ij}$ et S_{ij} sont proportionnels.

Cette méthode donne un certain degré de précision quantitative pour les molécules organiques (en général) et a été utilisée pour tester les règles Woodward-Hoffmann, elle est encore parfois utilisée en recherche pour calculer des énergies relatives ou comme calcul préliminaire d'un problème compliqué. Mais cette méthode n'est pas commode à utiliser à la main et nécessite l'outil informatique (ordinateurs).