

# Méthodes d'hamiltoniens de champ moyen (1)

## 1. Généralités

### 1.1. L'hamiltonien de champ moyen

Dans l'**approximation orbitale**, un calcul **variationnel**  
=> Considération de l'**énergie totale** et de la **fonction d'onde**  
**multiélectronique**

Pour obtenir une orbitale  $\Psi_k$ , on cherche un **hamiltonien**  
**monoélectronique** qui admette cette orbitale comme fonction  
propre approchée.

$$\hat{h}_k = -\frac{1}{2}\Delta + V_N + v_k \quad \text{en u.a.}$$

## Méthodes d'hamiltoniens de champ moyen (2)

$$\hat{h}_k = -\frac{1}{2}\Delta + V_N + v_k$$

$-\frac{1}{2}\Delta$  : énergie cinétique      avec  $\Delta = \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$

$V_N$  : énergie potentielle d'attraction par les noyaux

$v_k$  : opérateur associé à l'interaction de l'électron individualisé avec l'ensemble des n-1 autres

Il est supposé ne dépendre que des coordonnées de cet électron

$v_k$  varie lorsqu'on passe d'une O.M.  $\Psi_k$  à une O.M. différente  $\Psi_l$

(les distributions spatiales de l'électron et des n-1 autres varient)

# Méthodes d'hamiltoniens de champ moyen (3)

Cas des atomes : répulsion  $e^-e^-$  traduit par un coefficient d'écran  
(on connaît la position de chaque niveau occupé)

Pour les O.M., problème beaucoup plus complexe  
(la distribution spatiale de deux O.M. peut varier énormément d'un niveau à l'autre)

=> Hypothèse simplificatrice :

On pose que  $v_k$  est indépendant de l'orbitale à laquelle il se rapporte.

=> chaque O.M. meilleure approximation d'un hamiltonien effectif ou de champ moyen

$$\hat{h} = -\frac{1}{2}\Delta + V_N + v$$

# Méthodes d'hamiltoniens de champ moyen (4)

Avec une base de  $r$  O.A.  $\varphi_\nu$ , les O.M.  $\Psi_k$  s'écrivent sous la forme :

$$\Psi_k = \sum_{\nu=1}^r c_{\nu k} \varphi_\nu$$

## Rappel : molécules diatomiques AB

O.M. la plus simple :  $\Psi = c_a \varphi_a + c_b \varphi_b$

$\varphi_a$  O.A. sur A

$\varphi_b$  O.A. sur B

$c_a$  et  $c_b$  solutions du système d'équation :

$$c_a (H_{aa} - e) + c_b (H_{ab} - eS) = 0$$

$$c_a (H_{ab} - eS) + c_b (H_{bb} - e) = 0$$

$e$  : énergie de l'O.M.

$$S = \langle \varphi_a | \varphi_b \rangle$$

$$H_{aa} = \langle \varphi_a | \hat{h} | \varphi_a \rangle$$

$$H_{bb} = \langle \varphi_b | \hat{h} | \varphi_b \rangle$$

$$H_{ab} = \langle \varphi_a | \hat{h} | \varphi_b \rangle = \langle \varphi_b | \hat{h} | \varphi_a \rangle$$

# Méthodes d'hamiltoniens de champ moyen (5)

$$c_a(H_{aa} - e) + c_b(H_{ab} - eS) = 0$$

$$c_a(H_{ab} - eS) + c_b(H_{bb} - e) = 0$$

Solutions non nulles si le déterminant caractéristique du système est nul

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - e & H_{ab} - eS \\ H_{ab} - eS & H_{bb} - e \end{vmatrix} = 0 \quad \text{équation séculaire}$$

déterminant séculaire

Résolution du déterminant  $\rightarrow$  valeurs de  $e$

Chaque valeur de  $e$  dans le système d'équation  $\rightarrow$  relation entre  $c_a$  et  $c_b$

Condition de normation  $c_a^2 + c_b^2 + 2c_a c_b S = 1 \rightarrow$  valeurs de  $c_a$  et  $c_b$

# Méthodes d'hamiltoniens de champ moyen (6)

Généralisation à r O.A.  $\Psi_k = \sum_{\nu=1}^r c_{\nu k} \varphi_{\nu}$

Système de r équations linéaires et homogènes

$$c_{1k} (H_{11} - e_k) + L + c_{\nu k} (H_{1\nu} - e_k S_{1\nu}) + L + c_{rk} (H_{1r} - e_k S_{1r}) = 0$$

⌞

⌞

$$c_{1k} (H_{\nu 1} - e_k S_{\nu 1}) + L + c_{\nu k} (H_{\nu\nu} - e_k) + L + c_{rk} (H_{\nu r} - e_k S_{\nu r}) = 0$$

⌞

⌞

$$c_{1k} (H_{r1} - e_k S_{r1}) + L + c_{\nu k} (H_{r\nu} - e_k S_{r\nu}) + L + c_{rk} (H_{rr} - e_k) = 0$$

où  $H_{\mu\nu} = \langle \varphi_{\mu} | \hat{h} | \varphi_{\nu} \rangle = \langle \varphi_{\nu} | \hat{h} | \varphi_{\mu} \rangle$  et  $S_{\mu\nu} = \langle \varphi_{\mu} | \varphi_{\nu} \rangle = S_{\nu\mu}$

# Méthodes d'hamiltoniens de champ moyen (7)

Seules valeurs possibles pour  $e_k$  solutions de l'équation séculaire :

$$\begin{vmatrix} H_{11} - e & \mathbf{L} & H_{1\nu} - eS_{1\nu} & \mathbf{L} & H_{1r} - eS_{1r} \\ \mathbf{M} & & \mathbf{M} & & \mathbf{M} \\ H_{\nu 1} - eS_{\nu 1} & & H_{\nu\nu} - e & & H_{\nu r} - eS_{\nu r} \\ \mathbf{M} & & \mathbf{M} & & \mathbf{M} \\ H_{r1} - eS_{r1} & & H_{r\nu} - eS_{r\nu} & & H_{rr} - e \end{vmatrix} = 0$$

équation indépendante du numéro de l'O.M. considérée

Résolution du déterminant  $\rightarrow r$  valeurs de  $e$

Chaque valeur  $e_k$  dans le système d'équation  $\rightarrow$  relation entre les  $c_{\nu k}$

Condition de normation pour l'O.M.  $\Psi_k \rightarrow$  valeurs des  $c_{\nu k}$

# Méthodes d'hamiltoniens de champ moyen (8)

## 1.2. Examen des éléments de matrice $H_{\mu\nu}$

- Éléments  $H_{\nu\nu}$

En première approximation, on peut poser :  $H_{\nu\nu} = e_{\nu}^0$

Ne dépend que de la nature de l'atome A

- Éléments  $H_{\nu\mu}$

Ces éléments dépendent de la nature des atomes A et B.

Ils sont proportionnels à l'intégrale de recouvrement  $S_{\nu\mu}$

$\Rightarrow$  Les  $H_{\nu\mu}$  vont rapidement tendre vers 0 lorsque la distance entre les atomes A et B va augmenter

# Méthodes d'hamiltoniens de champ moyen (9)

## 2. Calcul des orbitales $\pi$ des molécules planes. Méthode de Hückel

Molécule plane : plan de la molécule = élément de symétrie

La réflexion sur ce plan permet de distinguer 2 types d'O.M. :

- celles qui **se conservent** dans cette réflexion  $\rightarrow$  orbitales  $\sigma$
- celles qui **changent de signe** dans cette réflexion  $\rightarrow$  orbitales  $\pi$

**Molécules ne contenant que des atomes de la 2<sup>ème</sup> période (Li ... Ne) :**  
orbitales  $\pi$  = combinaison des O.A. 2p perpendiculaires au plan de chaque atome

$\Rightarrow$  **Base restreinte à 1 O.A. par atome**

Recouvrement latéral :

niveaux  $\pi$  liants au-dessus des niveaux  $\sigma$  correspondants

**Symétrie différente  $\Rightarrow$  étude séparée de ces deux types de fonctions**

# Méthodes d'hamiltoniens de champ moyen (10)

Convention : axe Oz perpendiculaire au plan de la molécule  
=> orbitales  $\pi$  = combinaison linéaire des O.A.  $2p_z$  de chaque atome

Méthode de Hückel = calcul des O.M.  $\pi$  qui repose sur les hypothèses suivantes :

- les intégrales du type  $H_{\nu\nu} = \alpha_\nu$  sont traitées comme des paramètres caractéristiques de l'atome porteur de l'orbitale  $\varphi_\nu$ .
- les intégrales du type  $H_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu}$  sont traitées comme des paramètres caractéristiques de la liaison entre l'atome porteur de l'orbitale  $\varphi_\mu$  et l'atome porteur de l'orbitale  $\varphi_\nu$ .  
Elles sont prises égales à 0 lorsque ces deux atomes ne sont pas immédiatement voisins.
- les intégrales de recouvrement sont négligées.

# Méthodes d'hamiltoniens de champ moyen (11)

Cette dernière hypothèse ( $S_{\mu\nu}$  négligées) assez osée puisque l'intégrale de recouvrement entre deux orbitales 2p du carbone distantes de 1,35 Å environ (longueur d'une liaison C=C) est de l'ordre de 0,25.

Néanmoins, l'erreur introduite peut être corrigée en modifiant la valeur du paramètre  $\beta$  et cette hypothèse simplifie considérablement les calculs.

$$c_1 H_{11} + \mathbf{L} + c_v H_{1v} + \mathbf{L} + c_r H_{1r} = e c_1$$

⋮

⋮

$$c_1 H_{v1} + \mathbf{L} + c_v H_{vv} + \mathbf{L} + c_r H_{vr} = e c_v$$

⋮

⋮

$$c_1 H_{r1} + \mathbf{L} + c_v H_{rv} + \mathbf{L} + c_r H_{rr} = e c_r$$

s'écrit sous forme matricielle :

$$[H][c_k] = e_k [c_k]$$

# Méthodes d'hamiltoniens de champ moyen (12)

$$[H][c_k] = e_k [c_k]$$

Ensemble des  $c_{vk}$  = vecteurs propres de  $[H]$   
 $e_k$  = valeur propre correspondante

Autre simplification apportée par l'hypothèse d'orthogonalité  $S_{\mu\nu}=0$  :

- condition de normation des O.M.  $\psi_k$  
$$\sum_v c_{vk}^2 = 1$$
- population électronique  $\pi$  pour l'atome  $v$  
$$q_v = \sum_k n_k c_{vk}^2$$

avec  $n_k$  le degré d'occupation de l'O.M.  $\psi_k$  (0, 1 ou 2)

Si l'atome  $v$  fournit  $N_v$  électrons au système  $\pi$  ( $N_v = 1$  ou  $2$ ), la charge nette de l'atome s'écrit :

$$Q_v = N_v - q_v = N_v - \sum_k n_k c_{vk}^2$$

# Méthodes d'hamiltoniens de champ moyen (13)

## 3. Application de la méthode de Hückel aux hydrocarbures insaturés

Hydrocarbures insaturés = famille clé pour les applications de la méthode de Hückel

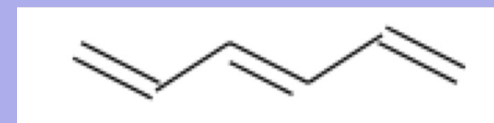
Grande variété de structure avec une délocalisation propre aux systèmes  $\pi$

Toutes les O.A. qui interviennent sont identiques :  $2p_z$  de chaque C

Une seule valeur  $H_{vv} = \alpha$   $H_{\mu\nu}$  pour des paires d'atomes de carbone = f(longueur de liaison)

Composés sans triple liaison : la longueur de liaison varie entre 1,34 Å et 1,54 Å

Composés conjugués : intervalle encore plus petit



=> Pour les intégrales  $H_{\mu\nu}$  non nulles :  $H_{\mu\nu} = \beta$  hypothèse d'aromaticité

# Méthodes d'hamiltoniens de champ moyen (14)

Énergies des orbitales :

$$e_k = \langle \Psi_k | \hat{h} | \Psi_k \rangle = \left\langle \sum_{\nu} c_{\nu k} \varphi_{\nu} \left| \hat{h} \right| \sum_{\mu} c_{\mu k} \varphi_{\mu} \right\rangle$$

$$e_k = \sum_{\nu} c_{\nu k}^2 \langle \varphi_{\nu} | \hat{h} | \varphi_{\nu} \rangle + \sum_{\nu} \sum_{\mu \neq \nu} c_{\nu k} c_{\mu k} \langle \varphi_{\nu} | \hat{h} | \varphi_{\mu} \rangle$$

$$e_k = \alpha \sum_{\nu} c_{\nu k}^2 + \sum_{\nu} \sum_{\mu \neq \nu} c_{\nu k} c_{\mu k} \beta_{\nu\mu} \quad \text{avec } \beta_{\nu\mu} = \beta \text{ ou } 0 \text{ et } \sum_{\nu} c_{\nu k}^2 = 1$$

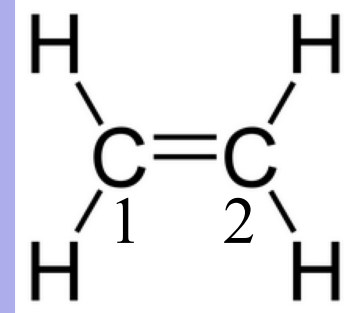
$\Rightarrow e_k$  de la forme :  $e_k = \alpha + m_k \beta$

Connaissance de  $\alpha$  inutile pour des variations d'énergie qui dépendent d'une quantité calculée  $m_k$  et d'un paramètre  $\beta$ , négatif, dont on peut utiliser la valeur absolue comme unité d'énergie.

# Méthodes d'hamiltoniens de champ moyen (15)

## 3.1. Etude de l'éthylène

On peut traiter le système  $\pi$  de l'éthylène comme celui d'une molécule diatomique homonucléaire dont les fonctions d'onde sont :



$$\Psi_u = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\varphi_1 + \varphi_2) \quad \text{et} \quad \Psi_g = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\varphi_1 - \varphi_2)$$

où  $\varphi_i$  désigne une orbitale  $2p_z$  d'axe perpendiculaire au plan de la molécule.

Avec l'hypothèse de Hückel  $S_{\mu\nu} = 0$  :

$$\Psi_u = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 + \varphi_2) \quad \text{et} \quad \Psi_g = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 - \varphi_2)$$

# Méthodes d'hamiltoniens de champ moyen (16)

Energie de  $\Psi_u = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 + \varphi_2)$

$$e_u = \langle \Psi_u | \hat{h} | \Psi_u \rangle = \frac{1}{2} \langle \varphi_1 + \varphi_2 | \hat{h} | \varphi_1 + \varphi_2 \rangle = \frac{1}{2} (\alpha + \beta + \beta + \alpha)$$

$$\Rightarrow e_u = \alpha + \beta$$

Energie de  $\Psi_g = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 - \varphi_2)$

$$e_g = \langle \Psi_g | \hat{h} | \Psi_g \rangle = \frac{1}{2} \langle \varphi_1 - \varphi_2 | \hat{h} | \varphi_1 - \varphi_2 \rangle = \frac{1}{2} (\alpha - \beta - \beta + \alpha)$$

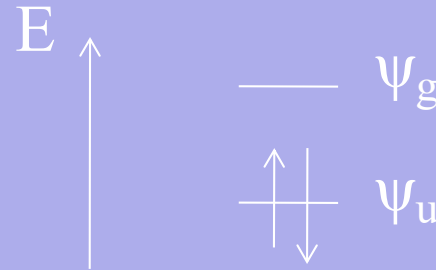
$$\Rightarrow e_g = \alpha - \beta$$

Avec  $\beta < 0$ ,  $e_u < e_g$  comme dans les molécules diatomiques

# Méthodes d'hamiltoniens de champ moyen (17)

$$e_u = \alpha + \beta$$

$$e_g = \alpha - \beta$$



2 e<sup>-</sup>  $\pi$  dans la molécule  $\Rightarrow$  l'énergie du système  $\pi$  vaut :

$$E_\pi = 2e_u = 2(\alpha + \beta) = 2\alpha + 2\beta$$

$\alpha \approx$  énergie d'un électron décrit par une orbitale  $2p_z$  seule

quantité  $2\beta =$  gain d'énergie lors de la formation de la liaison  $\pi$  par rapport aux 2 e<sup>-</sup> dans l'état atomique  $2p_z$

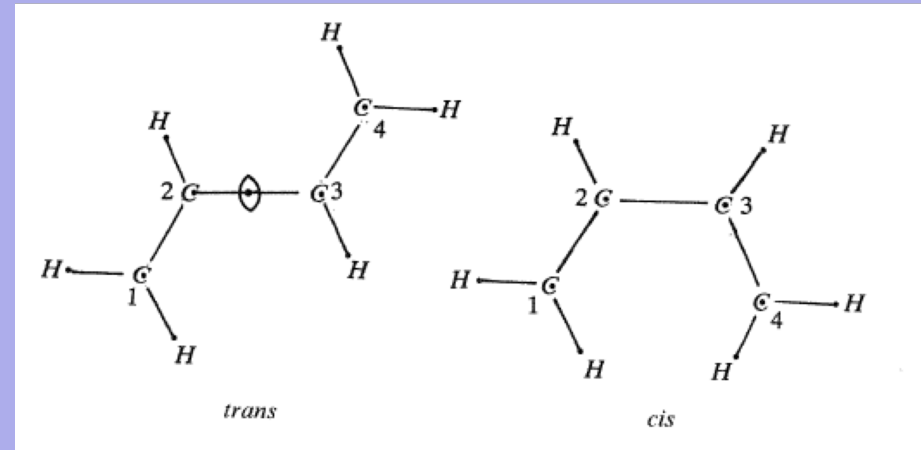
# Méthodes d'hamiltoniens de champ moyen (18)

## 3.2. Etude du butadiène, énergie de délocalisation

2 formes :

- l'une trans
- l'autre cis

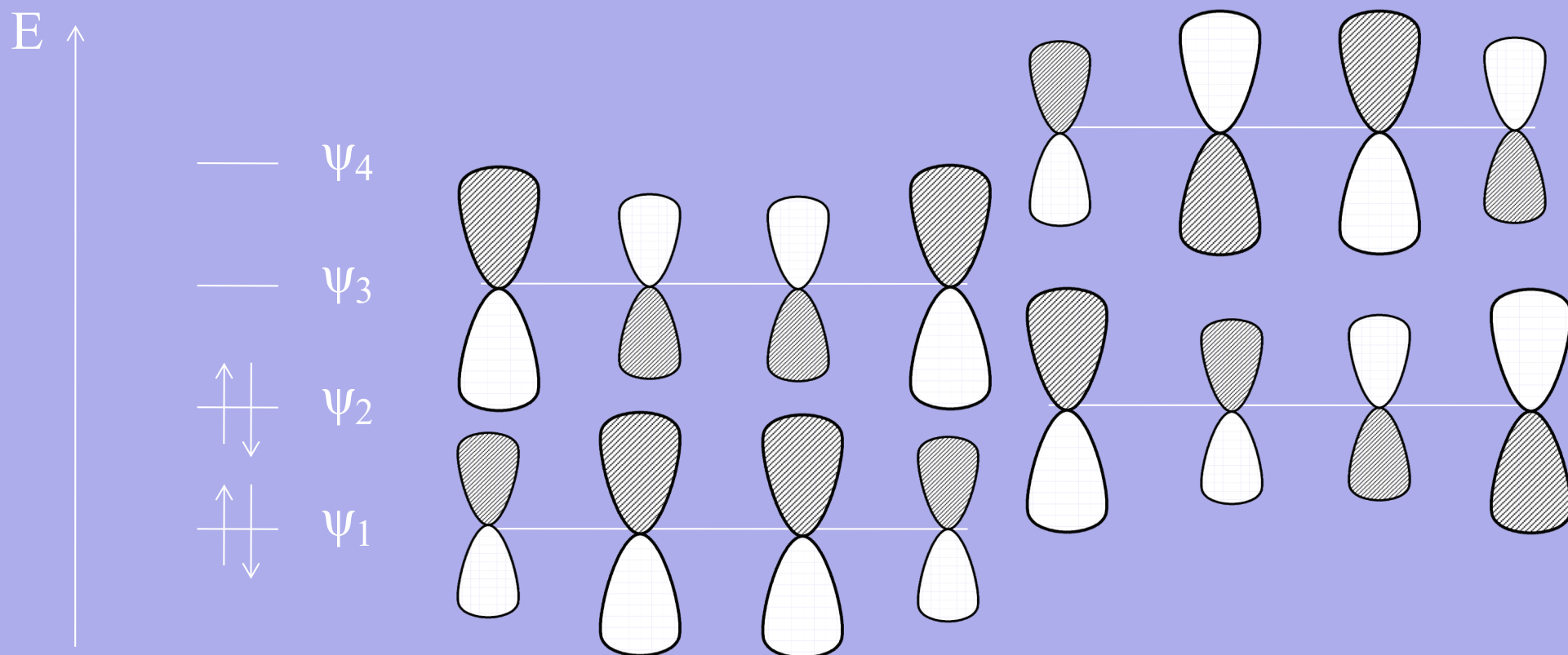
Déterminant séculaire à résoudre



$$\begin{vmatrix} H_{11} - e & H_{12} & H_{13} & H_{14} \\ H_{21} & H_{22} - e & H_{23} & H_{24} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} - e & H_{34} \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44} - e \end{vmatrix} = 0 = \begin{vmatrix} \alpha - e & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - e & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - e & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - e \end{vmatrix}$$

# Méthodes d'hamiltoniens de champ moyen (19)

Energie	Fonction d'onde	symétrie forme trans	symétrie forme cis
$e_1 = \alpha + 1,618\beta$	$\psi_1 = 0,372(\varphi_1 + \varphi_4) + 0,602(\varphi_2 + \varphi_3)$	$a_u$	$b_2$
$e_2 = \alpha + 0,618\beta$	$\psi_2 = 0,602(\varphi_1 - \varphi_4) + 0,372(\varphi_2 - \varphi_3)$	$b_g$	$a_2$
$e_3 = \alpha - 0,618\beta$	$\psi_3 = 0,602(\varphi_1 + \varphi_4) - 0,372(\varphi_2 + \varphi_3)$	$a_u$	$b_2$
$e_4 = \alpha - 1,618\beta$	$\psi_4 = 0,372(\varphi_1 - \varphi_4) - 0,602(\varphi_2 - \varphi_3)$	$b_g$	$a_2$



# Méthodes d'hamiltoniens de champ moyen (20)

E ↑

—  $\Psi_4$

—  $\Psi_3$

↑↓  $\Psi_2$

↑↓  $\Psi_1$

Energie du système  $\pi$

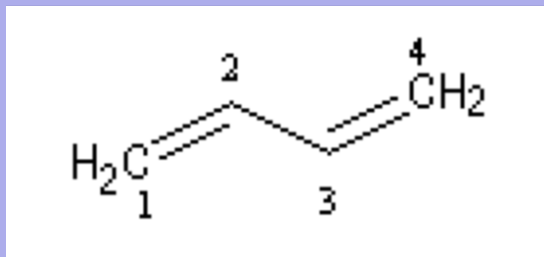
$$E_{\pi} = 2 e_1 + 2 e_2$$

$$= 2 (\alpha + 1,618\beta) + 2 (\alpha + 0,618\beta)$$

$$E_{\pi} = 4\alpha + 4,472\beta$$

Energie des 4  $2p_z$  sans interaction =  $4\alpha$

⇒ Energie de stabilisation (de formation) du système  $\pi = -4,472\beta$



Si il y avait 2 liaisons éthyléniques :

$$E_{\pi} = 2 \times 2 (\alpha + \beta) = 4\alpha + 4\beta$$

$$E_{\text{délocalisation}} = E_{\text{struct. loc.}} - E_{\text{struct. déloc.}}$$

$$E_{\text{délocalisation}} = 4\alpha + 4\beta - (4\alpha + 4,472\beta) = -0,472\beta \quad \text{Energie de résonance}$$

# Méthodes d'hamiltoniens de champ moyen (21)

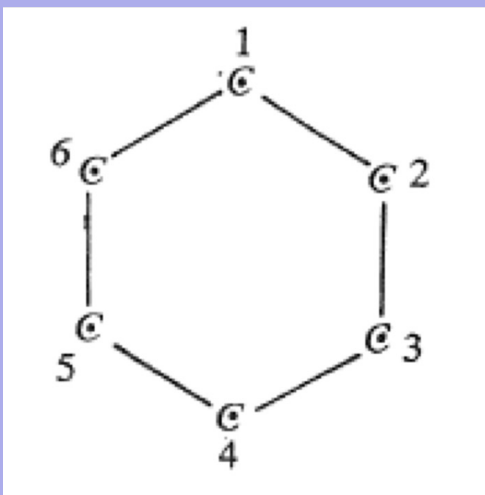
$$E_{\text{délocalisation}} = -0,472\beta$$

Quantité évaluable à partir de données thermodynamique

=> Calcul de  $\beta$

$\beta$  est plutôt calculée à partir de l'énergie de délocalisation du benzène qui, beaucoup plus grande que celle du butadiène, est entachée d'une erreur plus faible.

## 3.3. Etude du benzène



Système  $\pi$  obtenu à partir des 6 O.A.  $2p_z$  des atomes de carbone, perpendiculaires au plan de la molécule

$$\{\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4, \varphi_5, \varphi_6\}$$

# Méthodes d'hamiltoniens de champ moyen (22)

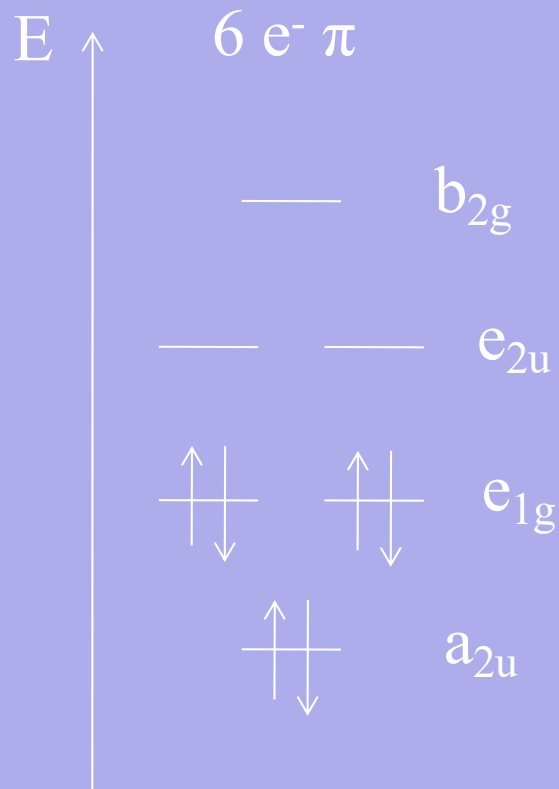
Energies (par ordre d'énergies croissantes) :

$$e_{a_{2u}} = \alpha + 2\beta$$

$$e_{e_{1g}} = \alpha + \beta$$

$$e_{e_{2u}} = \alpha - \beta$$

$$e_{b_{2g}} = \alpha - 2\beta$$



$$E_{\pi} = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta) = 6\alpha + 8\beta$$

Energie de formation du système  $\pi = -8\beta$

$$E_{\text{délocalisation}} = 6\alpha + 6\beta - (6\alpha + 8\beta) = -2\beta$$

Expérimentalement,  $E_{\text{délocalisation}} = 150 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$$\Rightarrow \beta = -75 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

# Méthodes d'hamiltoniens de champ moyen (23)

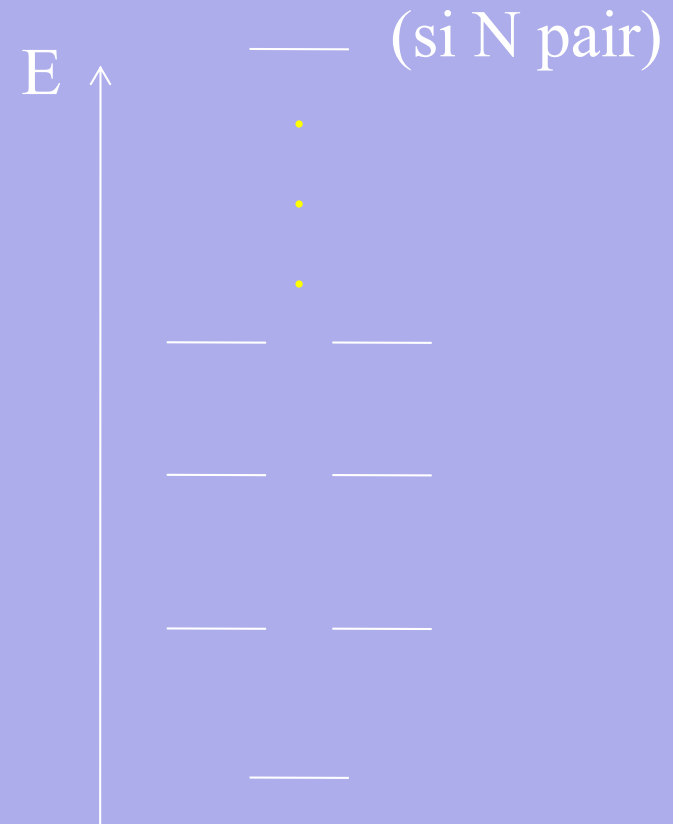
## 3.4. Propriétés générales des hydrocarbures insaturés

### Aromaticité, règle de Hückel

Les hydrocarbures insaturés cycliques comportant  $4q+2$  électrons  $\pi$ , sont dits aromatiques

Dans tous les cas, les électrons se distribuent entre le niveau de plus basse énergie, non dégénéré, et les premiers niveaux suivants.

L'énergie de délocalisation est maximale chaque fois que le dernier niveau occupé est totalement rempli, c'est à dire lorsque le nombre d'électrons  $\pi$  est un nombre de la série  $4q+2$ .



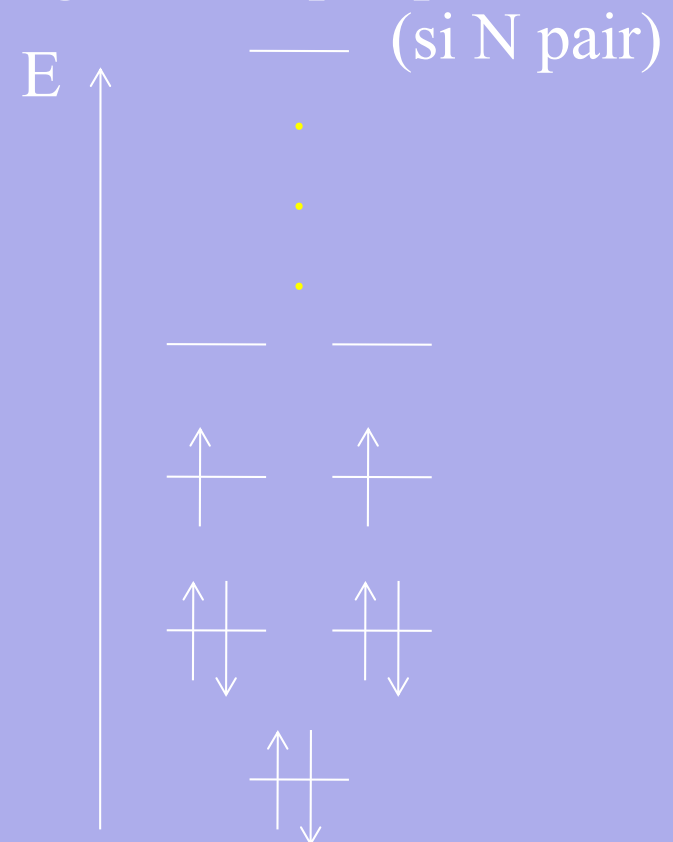
# Méthodes d'hamiltoniens de champ moyen (24)

Par exemple :

- 6 électrons : benzène, anion cyclopentadiényle, cation cycloheptatriényle
- 10 électrons : l'exemple le plus connu est le dianion cyclooctatétrène  $C_8H_8^{2-}$ , très stable et plan alors que le cyclooctatétrène, qui ne vérifie pas cette règle, n'est pas plan.

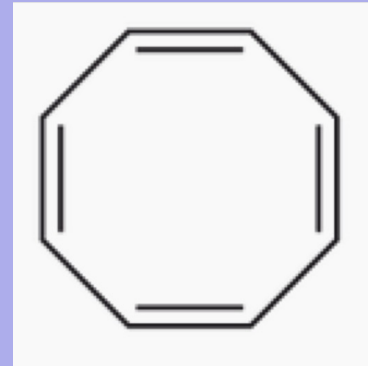
Raisons de cette différence :

Les premiers niveaux  $\pi$  d'un cycle à huit atomes ont pour énergie respectivement :  $\alpha + 2\beta$  ;  $\alpha + 1,414\beta$  et  $\alpha$ . Les huit électrons se répartissent à raison de 2 sur le premier niveau, 4 sur le second et 2 sur le dernier.

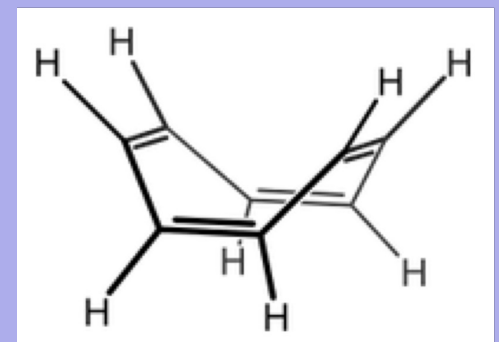
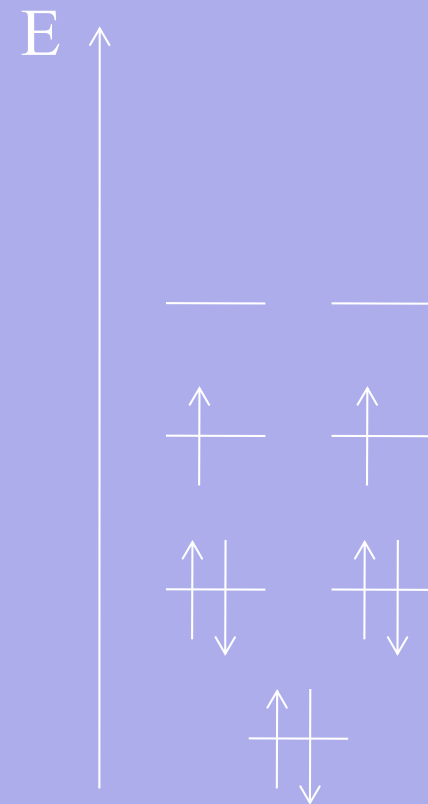


# Méthodes d'hamiltoniens de champ moyen (25)

Dans cette configuration, l'énergie de délocalisation n'est que de  $-1,66\beta$  alors que le système est fortement contraint puisque les angles de valence doivent être de  $135^\circ$  au lieu de  $120^\circ$ .



Sous une forme non plane, le système se comporte comme quatre liaisons éthyléniques indépendantes, ce qui présente le double avantage de diminuer les contraintes du cycle et de permettre aux liaisons d'être plus courtes que dans un système aromatique ( $1,34 \text{ \AA}$  au lieu de  $1,397 \text{ \AA}$ ), permettant de donner à  $\beta$  une valeur inférieure à celle utilisée dans les systèmes aromatiques et, partant, de diminuer l'énergie du système.



# Méthodes d'hamiltoniens de champ moyen (26)

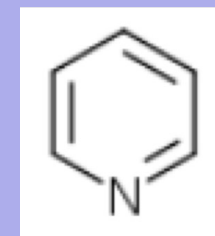
Ce phénomène est général dans les systèmes à  $4q$  électrons  $\pi$  parfois appelés antiaromatiques.

## 4. Molécules hétéroatomiques

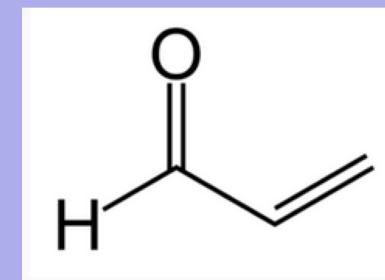
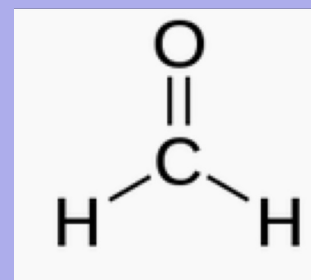
Systèmes  $\pi$  non limités aux hydrocarbures

D'autres atomes peuvent disposer d'une orbitale  $p$ , orientée parallèlement à celles des atomes de carbone, et qui participe de ce fait au système  $\pi$ .

Ex : azote dans la pyridine, molécule isoélectronique du benzène



Oxygène dans le formaldéhyde ou l'acroléine, molécules isoélectroniques de l'éthylène et du butadiène

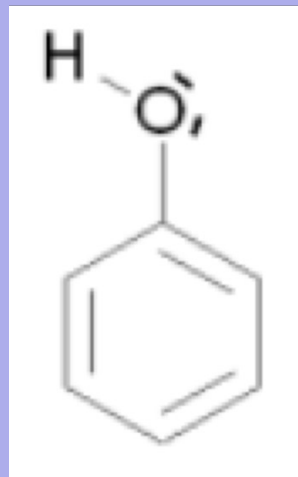
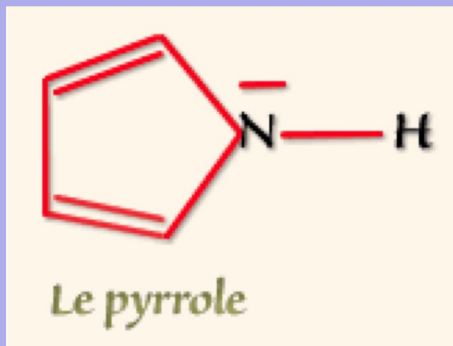


# Méthodes d'hamiltoniens de champ moyen (27)

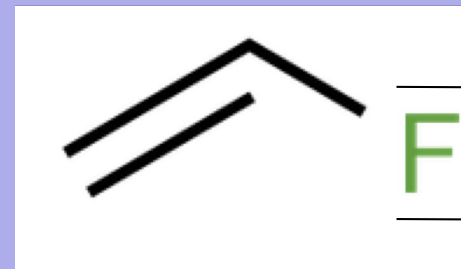
Il est également possible qu'une **paire dite libre** d'un atome d'azote, d'oxygène ou d'un halogène, **se conjugue avec le système  $\pi$**  d'une molécule.

Dans ce cas, l'hétéroatome apporte deux électrons au système  $\pi$ .

Ex :



phénol



fluoroéthylène

# Méthodes d'hamiltoniens de champ moyen (28)

Les deux éventualités doivent conduire à des situations différentes.

=> **nécessaire d'évaluer** les intégrales  $H_{VV} = \alpha_V$  correspondantes, ainsi que les termes non diagonaux  $H_{UV} = \beta_{C-X}$  puisque, en général, l'hétéroatome X est lié à un atome de carbone.

Dans les hydrocarbures, les énergies étaient toutes de la forme  $\alpha + m\beta$  et que l'important était de déterminer le nombre m et le paramètre  $\beta$ .

**L'intégrale  $\alpha$  du carbone** peut donc être considérée comme une **origine des énergies** et  $\beta$  comme une **unité d'énergie**.

On pose donc généralement :

$$\alpha_X = \alpha + h_X \beta \quad \beta_{C-X} = k_{C-X} \beta$$

# Méthodes d'hamiltoniens de champ moyen (29)

## 5. Utilisation de la méthode de Hückel

### 5.1. Energies

Seule connaissance de  $\beta$

=> calcul des grandeurs de nature énergétique comme l'énergie de délocalisation

Une valeur proche de  $-71 \text{ kJ.mol}^{-1}$  permet de prévoir avec une très bonne précision l'énergie de délocalisation des hydrocarbures.

La **méthode de Hückel** apparaît donc comme une méthode permettant d'établir des **corrélations** entre les diverses **valeurs** prises par une grandeur physique dans une famille de molécule, en fonction d'un seul paramètre  $\beta$  dont la détermination est à reconsidérer à chaque occasion.

# Méthodes d'hamiltoniens de champ moyen (30)

## 5.2. Fonction d'onde

- Charge électronique  $\pi$

$$Q_v = N_v - \sum_k n_k c_{vk}^2$$

Les charges des atomes permettent de définir les sites d'attaque préférentielle au cours de réactions où interviennent des réactifs chargés.

- Indice de liaison  $\pi$  
$$P_{\mu\nu} = \sum_k n_k c_{\mu k} c_{\nu k} \quad (1)$$

dont la valeur est en quelque sorte une expression de la « solidité » de la liaison  $\pi$ .

On appelle cette quantité  $P_{\mu\nu}$  : indice de liaison  $\pi$ .

On constate que cette quantité vaut 1 pour l'éthylène et 0,667 pour chaque liaison dans le benzène.

# Méthodes d'hamiltoniens de champ moyen (31)

- Indice de valence libre

Un même atome peut, selon la structure de la molécule, avoir un, deux ou trois voisins immédiats qui participent comme lui au système  $\pi$ .

On conçoit que la somme des indices de liaison  $\pi$  relatifs aux

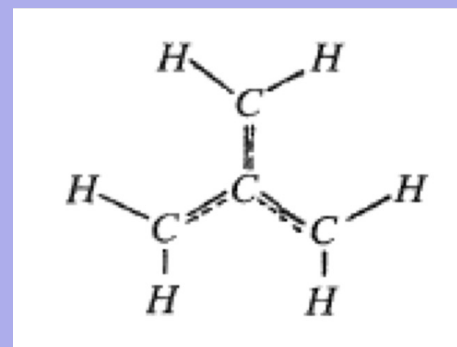
liaisons de cet atome  $\mu$  avec ses divers voisins  $\sum_v P_{\mu v}$ ,

représente le degré d'engagement de l'orbitale  $2p_z$  de cet atome dans le système  $\pi$  et que cette somme présente une limite supérieure.

## Méthodes d'hamiltoniens de champ moyen (32)

Ce maximum est atteint lorsqu'un atome donne 3 liaisons  $\pi$  d'ordre maximum comme dans la molécule (fictive) triméthylène méthyle (biradical), système à 4 électrons  $\pi$  dans lequel l'atome central forme avec chaque voisin une liaison d'ordre  $\sqrt{3}/3$ .

Le triple de cette valeur semble donc devoir être le maximum de la somme des ordres de liaison  $\pi$  partant d'un même atome.



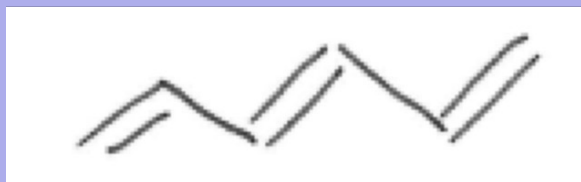
L'indice de valence libre d'un atome  $\mu$  est donc défini par la différence :

$$F_{\mu} = \sqrt{3} - \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \quad \text{où les atomes } \nu \text{ sont les voisins de } \mu.$$

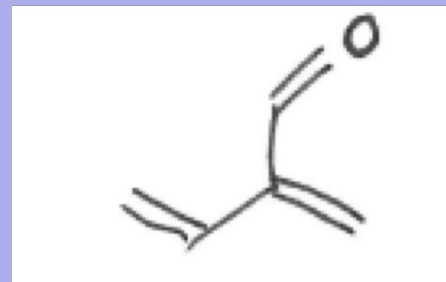
Cet indice est important dans certaines études de réactivité chimique et caractérise assez bien l'aptitude d'un atome à réagir lors d'une attaque radicalaire.

# Méthodes d'hamiltoniens de champ moyen (33)

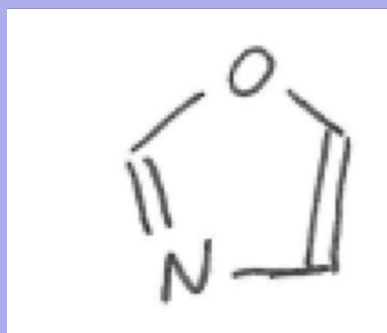
Exemples : nombre d'électrons  $\pi$  et déterminants séculaires



Nb  $e^- \pi$  : 6

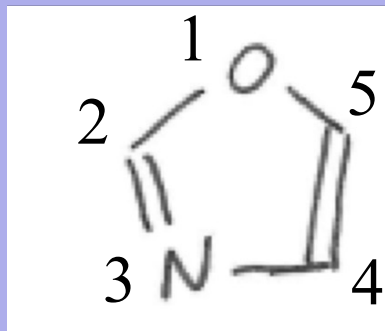
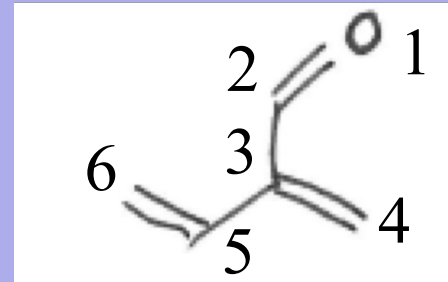
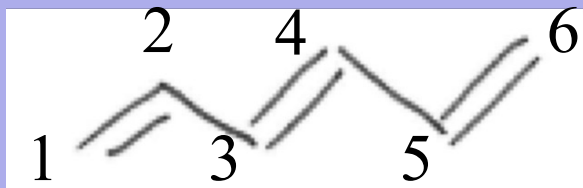


Nb  $e^- \pi$  : 6



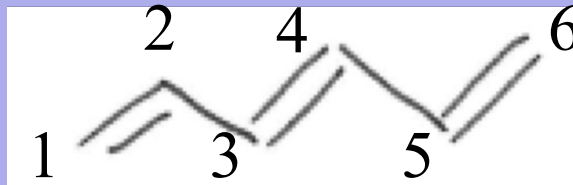
Nb  $e^- \pi$  : 6

# Méthodes d'hamiltoniens de champ moyen (34)



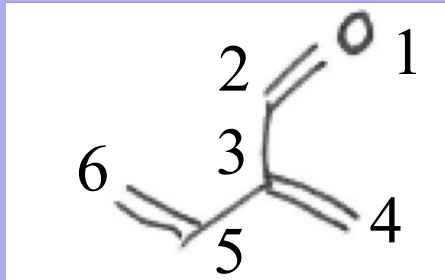
Pour chaque molécule, écrire le déterminant séculaire qu'il faudrait résoudre pour obtenir les énergies des O.M.  $\pi$

# Méthodes d'hamiltoniens de champ moyen (35)



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

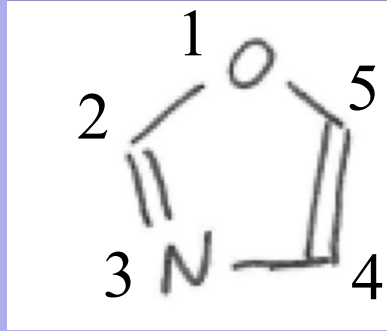
# Méthodes d'hamiltoniens de champ moyen (36)



$$\begin{vmatrix}
 \alpha_O - e & \beta_{CO} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 \beta_{CO} & \alpha - e & \beta & 0 & 0 & 0 \\
 0 & \beta & \alpha - e & \beta & \beta & 0 \\
 0 & 0 & \beta & \alpha - e & 0 & 0 \\
 0 & 0 & \beta & 0 & \alpha - e & \beta \\
 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - e
 \end{vmatrix} = 0$$

avec  $\alpha_O = \alpha + \beta$  et  $\beta_{CO} = \beta$

# Méthodes d'hamiltoniens de champ moyen (37)

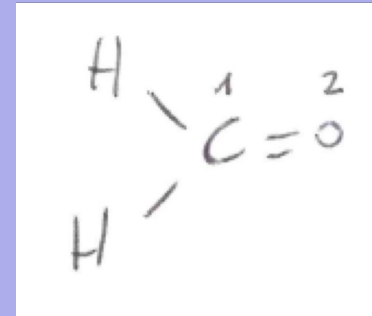


$$\begin{vmatrix} \alpha_O - e & \beta_{CO} & 0 & 0 & \beta_{CO} \\ \beta_{CO} & \alpha - e & \beta_{CN} & 0 & 0 \\ 0 & \beta_{CN} & \alpha_N - e & \beta_{CN} & 0 \\ 0 & 0 & \beta_{CN} & \alpha - e & \beta \\ \beta_{CO} & 0 & 0 & \beta & \alpha - e \end{vmatrix} = 0$$

avec  $\alpha_O = \alpha + 2\beta$  et  $\beta_{CO} = 0,8\beta$  et  $\alpha_N = \alpha + 0,5\beta$  et  $\beta_{CN} = \beta$

# Méthodes d'hamiltoniens de champ moyen (38)

Exemples : système  $\pi$  du formaldéhyde



- Energies

$$\begin{vmatrix} \alpha - e & \beta_{CO} \\ \beta_{CO} & \alpha_0 - e \end{vmatrix} = 0 \quad \text{avec } \alpha_0 = \alpha + \beta \text{ et } \beta_{CO} = \beta$$

$$\begin{vmatrix} \alpha - e & \beta \\ \beta & \alpha + \beta - e \end{vmatrix} = 0 \quad x = \frac{\alpha - e}{\beta}$$

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x + 1 \end{vmatrix} = 0 \quad x(x + 1) - 1 = 0 \quad x^2 + x - 1 = 0$$

# Méthodes d'hamiltoniens de champ moyen (39)

$$x^2 + x - 1 = 0 \quad x_1 = 0,618 \quad x = \frac{\alpha - e}{\beta} \quad \Rightarrow e = \alpha - x\beta$$
$$x_2 = -1,618$$

2 énergies :

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

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

$$e_1 = \alpha + 1,618\beta$$

$$e_2 = \alpha - 0,618\beta$$

• Fonctions d'onde

$$\Psi_k = \sum_{\nu=1}^r c_{\nu k} \varphi_{\nu} = c_{1k} \varphi_1 + c_{2k} \varphi_2$$

$$e = e_1 = \alpha + 1,618\beta$$

$$c_{11}(\alpha - (\alpha + 1,618\beta)) + c_{21}\beta = 0$$

$$-1,618\beta c_{11} + c_{21}\beta = 0 \quad (1)$$

$$c_{11}\beta + c_{21}(\alpha + \beta - (\alpha + 1,618\beta)) = 0$$

$$c_{11}\beta - 0,618\beta c_{21} = 0 \quad (2)$$

$$(1) \Rightarrow -1,618c_{11} + c_{21} = 0$$

$$c_{21} = 1,618c_{11}$$

# Méthodes d'hamiltoniens de champ moyen (40)

$$c_{21} = 1,618c_{11} \quad \text{normation} \quad c_{11}^2 + c_{21}^2 = 1 \quad c_{11}^2 + (1,618c_{11})^2 = 1$$

$$\Rightarrow c_{11} = \frac{1}{\sqrt{1,618^2 + 1}} = 0,526 \quad c_{21} = 1,618c_{11} = 1,618 \times 0,526 = 0,851$$

$$\Psi_1 = 0,526\varphi_1 + 0,851\varphi_2 \quad \text{pour } e_1 = \alpha + 1,618\beta$$

$$e = e_2 = \alpha - 0,618\beta$$

$$c_{12}(\alpha - (\alpha - 0,618\beta)) + c_{22}\beta = 0 \quad 0,618\beta c_{12} + c_{22}\beta = 0 \quad (1)$$

$$c_{12}\beta + c_{22}(\alpha + \beta - (\alpha - 0,618\beta)) = 0 \quad c_{12}\beta + 1,618\beta c_{22} = 0 \quad (2)$$

$$(1) \Rightarrow 0,618c_{12} + c_{22} = 0 \quad c_{22} = -0,618c_{12}$$

# Méthodes d'hamiltoniens de champ moyen (41)

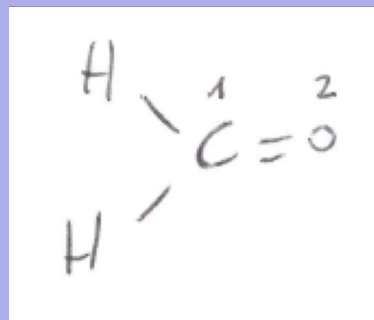
$$c_{22} = -0,618c_{12} \quad \text{normation} \quad c_{12}^2 + c_{22}^2 = 1 \quad c_{12}^2 + (-0,618c_{12})^2 = 1$$

$$\Rightarrow c_{12} = \frac{1}{\sqrt{0,618^2 + 1}} = 0,851$$

$$c_{22} = -0,618c_{12} = -0,618 \times 0,851 = -0,526$$

$$\Psi_2 = 0,851\varphi_1 - 0,526\varphi_2 \quad \text{pour } e_2 = \alpha - 0,618\beta$$

• Energie  $\pi$



2 électrons  $\pi$

énergie de stabilisation  
=  $-3,236\beta$

$$E_\pi = 2e_1 = 2(\alpha + 1,618\beta) = 2\alpha + 3,236\beta$$

( $-2\beta$  pour l'éthylène)

# Méthodes d'hamiltoniens de champ moyen (42)

- Charges  $\pi$

$$q_v = \sum_k n_k c_{vk}^2$$

population  
électronique  $\pi$

$$Q_v = N_v - \sum_k n_k c_{vk}^2$$

charge nette  $\pi$

O.M. occupée :  $\Psi_1 = 0,526\varphi_1 + 0,851\varphi_2$

$$q_C = q_1 = 2 \times 0,526^2 = 0,553$$

$$Q_C = 1 - 0,553 = +0,447$$

$$q_O = q_2 = 2 \times 0,851^2 = 1,448$$

$$Q_O = 1 - 1,448 = -0,448$$

- Indice de liaison  $\pi$

$$P_{\mu\nu} = \sum_k n_k c_{\mu k} c_{\nu k}$$

$$P_{12} = 2 \times 0,526 \times 0,851 = 0,895$$

# Méthodes d'hamiltoniens de champ moyen (43)

Exemples : calcul des charges  $\pi$  et des indices de liaison  $\pi$



O.M.

Energie

$$\Psi_1 = 0,14\varphi_1 + 0,37\varphi_2 + 0,59\varphi_3 + 0,71\varphi_4$$

$$e_1 = \alpha + 1,829\beta$$

$$\Psi_2 = 0,61\varphi_1 + 0,60\varphi_2 + 0,11\varphi_3 - 0,51\varphi_4$$

$$e_2 = \alpha + 0,790\beta$$

$$\Psi_3 = 0,74\varphi_1 - 0,35\varphi_2 - 0,42\varphi_3 + 0,39\varphi_4$$

$$e_3 = \alpha - 0,083\beta$$

$$\Psi_4 = 0,24\varphi_1 - 0,62\varphi_2 + 0,69\varphi_3 - 0,29\varphi_4$$

$$e_4 = \alpha - 1,336\beta$$

Energie totale  $\pi$

O.M. occupées :  $\psi_1$  et  $\psi_2$

$$E_\pi = 2e_1 + 2e_2 = 2(\alpha + 1,829\beta) + 2(\alpha + 0,790\beta) = 4\alpha + 5,238\beta$$

# Méthodes d'hamiltoniens de champ moyen (44)

$$\Psi_1 = 0,14\varphi_1 + 0,37\varphi_2 + 0,59\varphi_3 + 0,71\varphi_4$$

$$\Psi_2 = 0,61\varphi_1 + 0,60\varphi_2 + 0,11\varphi_3 - 0,51\varphi_4$$

Charges  $\pi$

$$q_\nu = \sum_k n_k c_{\nu k}^2 \qquad Q_\nu = N_\nu - \sum_k n_k c_{\nu k}^2$$

$$q_1 = 2 \times 0,14^2 + 2 \times 0,61^2 = 0,783 \qquad Q_1 = 1 - 0,783 = +0,217$$

$$q_2 = 2 \times 0,37^2 + 2 \times 0,60^2 = 0,994 \qquad Q_2 = 1 - 0,994 = +0,006$$

$$q_3 = 2 \times 0,59^2 + 2 \times 0,11^2 = 0,720 \qquad Q_3 = 1 - 0,720 = +0,280$$

$$q_4 = 2 \times 0,71^2 + 2 \times (-0,51)^2 = 1,528 \qquad Q_4 = 1 - 1,528 = -0,528$$

$$\sum_i Q_i = 0,217 + 0,006 + 0,280 - 0,528 = -0,025 \approx 0$$

# Méthodes d'hamiltoniens de champ moyen (45)

$$\Psi_1 = 0,14\varphi_1 + 0,37\varphi_2 + 0,59\varphi_3 + 0,71\varphi_4$$

$$\Psi_2 = 0,61\varphi_1 + 0,60\varphi_2 + 0,11\varphi_3 - 0,51\varphi_4$$

Indices de liaison  $\pi$

$$P_{\mu\nu} = \sum_k n_k c_{\mu k} c_{\nu k}$$

$$P_{12} = 2 \times 0,14 \times 0,37 + 2 \times 0,61 \times 0,60 = 0,836$$

$$P_{23} = 2 \times 0,37 \times 0,59 + 2 \times 0,60 \times 0,11 = 0,569$$

$$P_{34} = 2 \times 0,59 \times 0,71 + 2 \times 0,11 \times (-0,51) = 0,726$$