

## Etude des molécules par la méthode de Hückel

Nous nous intéressons aux molécules organiques conjuguées telles que le butadiène ( $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ ) ou le benzène. Leur caractéristique principale réside dans le fait qu'ils sont formés uniquement d'atomes de carbone hybridés  $sp^2$ . L'étude spectroscopique de ces molécules (RX) montre que ces atomes de carbone sont tous coplanaires. Nous nous occuperons donc des orbitales moléculaires formées à partir des orbitales atomiques  $2p_z$  de chaque carbone perpendiculaires au plan moléculaire, et par conséquent parallèles entre elles.

La thermodynamique montre que l'énergie interne de ces molécules est inférieure à celle attendue pour un ensemble de liaisons  $\pi$  **non conjuguées**.

### 1. Principe de la méthode

- \* il y a autant d'orbitales moléculaires  $p$  que d'orbitales atomiques  $2p_z$ .
- \* on va séparer l'Hamiltonien total en une somme d'Hamiltoniens unielectroniques n'opérant que sur un électron à la fois.

$$H_{\text{total}} = \sum_i H_{\text{unielelectronique}}(i)$$

- \* l'énergie propre correspondant à chaque fonction d'onde moléculaire doit être minimale pour toute variation des coefficients dans  $\psi$ , fonction d'onde : c'est la méthode des variations :

$$E = \frac{\int_{\text{espace}} \psi H \psi^* d\tau}{\int_{\text{espace}} \psi \psi^* d\tau}$$

### 2. Cas du radical allyl : $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2^{\bullet}$

On dispose ici de trois orbitales atomiques  $2p_z$  sur chaque atome de carbone :  $\phi_1$ ,  $\phi_2$ ,  $\phi_3$ . Par combinaison linéaire différentes on ne pourra obtenir que trois orbitales moléculaires :  $\psi_1$ ,  $\psi_2$ ,  $\psi_3$ .

On appellera  $\int \phi_i H \phi_j = H_{ij}$

Voici les expressions proposées pour chaque orbitale moléculaire :

$$\begin{aligned}\psi_1 &= C_1^1 \phi_1 + C_2^1 \phi_2 + C_3^1 \phi_3 \\ \psi_2 &= C_1^2 \phi_1 + C_2^2 \phi_2 + C_3^2 \phi_3 \\ \psi_3 &= C_1^3 \phi_1 + C_2^3 \phi_2 + C_3^3 \phi_3\end{aligned}$$

On constate que formellement ces expressions sont semblables. Aussi suffira-t-il de dériver une seule expression par rapport aux trois coefficients  $c_1, c_2, c_3$ .

### 2.1. Calcul de l'énergie. ( $\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3$ )

$$E = \frac{c_1^2 H_{11} + c_2^2 H_{22} + c_3^2 H_{33} + 2c_1 c_2 H_{12} + 2c_1 c_3 H_{13} + 2c_2 c_3 H_{23}}{c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + 2c_1 c_2 S_{12} + 2c_1 c_3 S_{13} + 2c_2 c_3 S_{23}} \text{ avec } S_{ij} = \int \varphi_i \varphi_j d\tau$$

### 2.2. On pose, pour répondre aux exigences de la Thermodynamique :

$$\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0$$

Nous obtenons trois expressions en dérivant E par  $c_1, c_2, c_3$ . Soit D le dénominateur de E et N le numérateur.

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = \frac{(2c_1 H_{11} + 2c_2 H_{12} + 2c_3 H_{13}) \times D - (2c_1 + 2c_2 S_{12} + 2c_3 S_{13}) \times N}{D^2}$$

$$\frac{\partial E}{\partial c_2} = \frac{(2c_1 H_{21} + 2c_2 H_{22} + 2c_3 H_{23}) \times D - (2c_1 S_{12} + 2c_2 + 2c_3 S_{23}) \times N}{D^2}$$

$$\frac{\partial E}{\partial c_3} = \frac{(2c_1 H_{31} + 2c_2 H_{32} + 2c_3 H_{33}) \times D - (2c_1 S_{13} + 2c_2 S_{23} + 2c_3) \times N}{D^2}$$

Pour que ces trois expressions soient nulles quelques soient  $c_i$ , il faut et il suffit que le déterminant correspondant soit nul. auparavant, le fait que  $E = \frac{N}{D}$  permet une notable simplification des expressions ci-dessus : ( $H_{ij} = H_{ji}$ )

$$\begin{aligned} 0 &= (H_{11} - E) \times c_1 + (H_{12} - ES_{12}) \times c_2 + (H_{13} - ES_{13}) \times c_3 \\ 0 &= (H_{22} - E) \times c_2 + (H_{12} - ES_{12}) \times c_1 + (H_{23} - ES_{23}) \times c_3 \\ 0 &= (H_{13} - ES_{13}) \times c_1 + (H_{23} - ES_{23}) \times c_2 + (H_{33} - E) \times c_3 \quad (I) \end{aligned}$$

Voici le déterminant qui doit s'annuler, appelé déterminant séculaire :

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

### 2.3. Approximations de Hückel.

Elles sont valables 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.

\*  $S_{ij} = 0$ , si  $i \neq j$ .

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.

Plus généralement, s'il existe un hétéroatome participant à la délocalisation du système  $\pi$ , les paramètres de construction du déterminant précédent (appelé séculaire) sont :

- $a_{ii} = x$  si  $i$  est un atome de carbone
- $a_{ii} = x + k$  si  $i$  est un hétéroatome ( $k$  étant un paramètre traduisant la nouvelle énergie de l'électron  $\epsilon$  orbitale  $p_z$  :  $\alpha_x = \alpha + k\beta$ )
- $a_{ij} = 1$  si deux atomes de carbone adjacents
- $a_{ij} = h$  si C et hétéroatome adjacents.

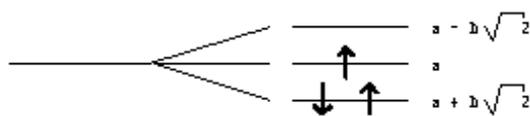
Hückel a proposé les paramètres empiriques suivants :

| Paramètres de la méthode de Hückel | Intégrale coulombienne<br>$\alpha_{\text{Atome}} = \alpha + k\beta$ | Intégrale d'échange<br>$\beta_{\text{atome1-atome2}}$ |
|------------------------------------|---|---|
| Carbone                            | $\alpha_C = \alpha$   | $\beta_{CC} = \beta$                                  |
| Oxygène engageant 1 électron       | $\alpha_O = \alpha + \beta$   | $\beta_{CO} = \beta$                                  |
| Oxygène engageant 2 électrons      | $\alpha_O = \alpha + 2\beta$  | $\beta_{CO} = 0,8\beta$                               |
| Azote engageant 1 électron         | $\alpha_N = \alpha + 0,5\beta$                                      | $\beta_{CN} = \beta$                                  |
| Azote engageant 2 électrons        | $\alpha_N = \alpha + 1,5\beta$                                      | $\beta_{CN} = 0,8\beta$                               |
| Soufre engageant 2 électrons       | $\alpha_S = \alpha + 0,5\beta$                                      | $\beta_{CS} = 0,4\beta$                               |
| Soufre engageant 1 électron        | $\alpha_S = \alpha + 0,2\beta$                                      | $\beta_{CS} = 0,6\beta$                               |

|                                 |                                   |                          |
|---------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| Fluor                           | $\alpha_F = \alpha + 3\beta$      | $\beta_{CF} = 0,7\beta$  |
| Chlore                          | $\alpha_{Cl} = \alpha + 2\beta$   | $\beta_{CCl} = 0,4\beta$ |
| Brome                           | $\alpha_{Br} = \alpha + 1,5\beta$ | $\beta_{CBr} = 0,3\beta$ |
| Méthyle (modèle hétéroatomique) | $\alpha_{Me} = \alpha + 2\beta$   | $\beta_{CMe} = 0,7\beta$ |

Les trois valeurs propres de l'énergie correspondant aux trois fonctions d'onde moléculaires sont les solutions de l'équation ci-dessus :

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



On dispose les trois électrons provenant des OA

$2p_z$ . L'énergie totale des électrons est donc :  $E = 3\alpha + 2\beta\sqrt{2}$

Le calcul, identique et simple, fait en considérant le radical totalement indépendant de la double liaison, donne le résultat suivant :  $E' = 3\alpha + 2\beta$

L'énergie de résonance, 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 (I),  $E$  par les 3 valeurs propres successivement. La résolution du système en  $c_i$  donne les expressions des fonctions d'onde relatives à chaque valeur propre :

$\alpha$ )  $E = E_1$

$$0 = (\alpha - \alpha) \cdot c_1 + (\beta) \cdot c_2 + (0) \cdot c_3$$

$$0 = (\beta) \cdot c_1 + (\alpha - \alpha) \cdot c_2 + (\beta) \cdot c_3$$

$$0 = (0) \cdot c_1 + (\beta) \cdot c_2 + (\alpha - \alpha) \cdot c_3$$

$$\int_{\text{esp}} c(\varphi_1 - \varphi_3) c(\varphi_1 - \varphi_3)^* d\tau = 1 \quad \Leftrightarrow$$

$$\int_{\text{esp}} c^2 (\varphi_1 \varphi_1^* + \varphi_3 \varphi_3^* - \varphi_1 \varphi_3^* - \varphi_3 \varphi_1^*) d\tau = 1$$

$$\text{or } \int_{\text{esp}} \varphi_1 \varphi_1^* d\tau = 1 \text{ et } \int_{\text{esp}} \varphi_3 \varphi_3^* d\tau = 1$$

La résolution de ce système donne :  $c = c_1 = -c_3$  et  $c_2 = 0$ . La fonction d'onde  $\psi_1$  correspondante doit être normée, c'est-à-dire que  $\int_{\text{esp}} \psi_1 \cdot \psi_1^* d\tau = 1$ . Ce qui donne :

car les orbitales atomiques sont orthonormées par définition.

On obtient donc  $2c^2 = 1 \Leftrightarrow c = \frac{1}{\sqrt{2}}$  et la fonction d'onde  $\psi_1$  s'écrit :

$$\psi_1 = \frac{\varphi_1 - \varphi_3}{\sqrt{2}}$$

$\beta$ )  $E = E_2$

$$0 = (\alpha - \alpha + \beta\sqrt{2}) \cdot c_1 + (\beta) \cdot c_2 + (0) \cdot c_3$$

$$0 = (\beta) \cdot c_1 + (\alpha - \alpha + \beta\sqrt{2}) \cdot c_2 + (\beta) \cdot c_3$$

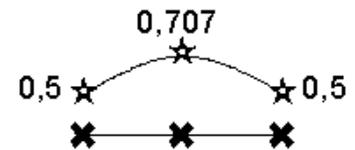
$$0 = (0) \cdot c_1 + (\beta) \cdot c_2 + (\alpha - \alpha + \beta\sqrt{2}) \cdot c_3$$

On trouve donc  $c_2 = -c_1\sqrt{2}$  et  $c_3 = c_1$ , donc  $\psi_2 = c \cdot (\varphi_1 - \varphi_2\sqrt{2} + \varphi_3)$ . Le calcul de normalisation donne  $c = \frac{1}{2}$ .  $\Rightarrow \psi_2 = \frac{1}{2}(\varphi_1 - \varphi_2\sqrt{2} + \varphi_3)$

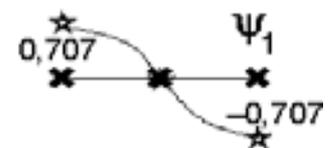
$\gamma$ )  $E = E_3$

Un calcul tout à fait similaire conduit à  $\psi_3 = \frac{1}{2}(\varphi_1 + \varphi_2\sqrt{2} + \varphi_3)$ .

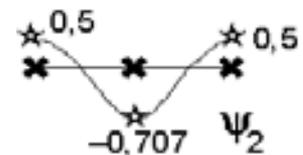
On constate donc que la fonction correspondant à la plus basse énergie est positive sur chaque atome de carbone, et donc sur toute la molécule. Graphiquement, on peut dessiner cet état de chose ainsi :



Cette fonction ne présente pas de zéro sur la molécule. Les deux autres fonctions sont représentées ainsi :



$\psi_1$  est une fonction qui présente un zéro sur un atome de carbone, et aucun zéro entre deux atomes consécutifs : c'est une fonction non liante. Par contre  $\psi_2$ , qui s'annule deux fois sur la molécule et entre chaque atome de carbone, est une fonction antiliante.



Calcul de la densité de charge sur chaque atome :

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

$r$  est le numéro de l'atome sur lequel on cherche à déterminer la charge,  $j$  est l'indice correspondant à chaque orbitale moléculaire, et  $n$  est le nombre d'électrons remplissant la  $j^{\text{ième}}$  orbitale moléculaire.

Pour le radical allyle :

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

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

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

**Calcul de l'indice de liaison : il est proportionnel à la densité entre les atomes :**

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

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

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

On constate donc que l'indice de liaison  $\pi$  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.

Indice total de liaison ( $\sigma + \pi$ ) : 1,707. Une formule approchée donne la longueur d'une liaison en fonction de l'indice de liaison  $\pi$  :  $l = 0,150 - 0,018 \times \pi$  (nm). Donc ici,  $l = 0,137$  nm.

### 3. Étude de la molécule de butadiène : $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$

On dispose ici de 4 O.A.  $2p_z$ . Par combinaisons linéaires on obtiendra quatre orbitales moléculaires  $\pi$  différentes. De même que précédemment on va exprimer E en fonction d'un quadruplet quelconque de coefficients scalaires  $c_1, c_2, c_3$  et  $c_4$  :

$$E = \frac{c_1^2 H_{11} + c_2^2 H_{22} + c_3^2 H_{33} + c_4^2 H_{44} + 2c_1 c_2 H_{12} + 2c_1 c_3 H_{13} + 2c_1 c_4 H_{14} + 2c_2 c_3 H_{23} + 2c_2 c_4 H_{24} + 2c_3 c_4 H_{34}}{c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 + 2c_1 c_2 S_{12} + 2c_1 c_3 S_{13} + 2c_1 c_4 S_{14} + 2c_2 c_3 S_{23} + 2c_2 c_4 S_{24} + 2c_3 c_4 S_{34}}$$

Dérivons par rapport aux  $c_i$  et nous obtenons le système de 4 équations suivant :

$$0 = (H_{11} - E) \times c_1 + (H_{12} - ES_{12}) \times c_2 + (H_{13} - ES_{13}) \times c_3 + (H_{14} - ES_{14}) \times c_4$$

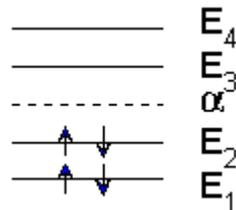
$$0 = (H_{12} - ES_{12}) \times c_1 + (H_{22} - E) \times c_2 + (H_{23} - ES_{23}) \times c_3 + (H_{24} - ES_{24}) \times c_4$$

$$0 = (H_{13} - ES_{13}) \times c_1 + (H_{23} - ES_{23}) \times c_2 + (H_{33} - E) \times c_3 + (H_{34} - ES_{34}) \times c_4$$

$$0 = (H_{14} - ES_{14}) \times c_1 + (H_{24} - ES_{24}) \times c_2 + (H_{34} - ES_{34}) \times c_3 + (H_{44} - E) \times c_4$$

En appliquant les approximations de Hückel, le déterminant séculaire devient :

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & & \\ \beta & \alpha - E & \beta & \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \Leftrightarrow (\alpha - E)^4 - 3(\alpha - E)^2\beta^2 + \beta^4 = 0 \Rightarrow \begin{aligned} E_1 &= \alpha + \frac{1+\sqrt{5}}{2}\beta \\ E_2 &= \alpha - \frac{1-\sqrt{5}}{2}\beta \\ E_3 &= \alpha + \frac{1-\sqrt{5}}{2}\beta \\ E_4 &= \alpha - \frac{1+\sqrt{5}}{2}\beta \end{aligned}$$



Calcul des coefficients relatifs aux différentes orbitales moléculaires :

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

$$\begin{cases} \left(-\frac{1+\sqrt{5}}{2}\beta\right)c_1 + \beta c_2 = 0 \\ \left(-\frac{1+\sqrt{5}}{2}\beta\right)c_2 + \beta c_1 + \beta c_3 = 0 \\ \left(-\frac{1+\sqrt{5}}{2}\beta\right)c_3 + \beta c_2 + \beta c_4 = 0 \\ \left(-\frac{1+\sqrt{5}}{2}\beta\right)c_4 + \beta c_3 = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{aligned} c_2 &= c_3 = \frac{1+\sqrt{5}}{2}c_1 \\ c_4 &= c_1 \end{aligned}$$

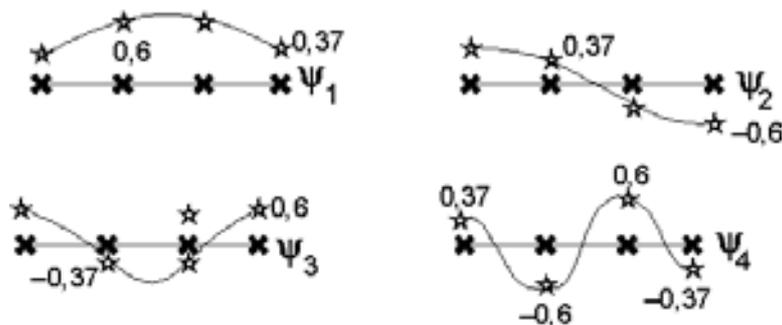
◆ La normalisation de la fonction d'onde correspondante permet de calculer  $c_1$  :

$$1 = c_1^2 \left( 1 + 1 + \frac{[1+\sqrt{5}]^2}{4} \times 2 \right) \Leftrightarrow c_1 = \frac{1}{\sqrt{5+\sqrt{5}}}$$

◆ Le calcul est semblable pour les trois autres valeurs de l'énergie. Les 4 fonctions d'onde s'expriment alors ainsi :

$$\begin{aligned} \psi_1 &= 0,37(\varphi_1 + \varphi_4) + 0,60(\varphi_2 + \varphi_3) \\ \psi_2 &= 0,60(\varphi_1 - \varphi_4) + 0,37(\varphi_2 - \varphi_3) \\ \psi_3 &= 0,60(\varphi_1 + \varphi_4) - 0,37(\varphi_2 + \varphi_3) \\ \psi_4 &= 0,37(\varphi_1 - \varphi_4) + 0,60(-\varphi_2 + \varphi_3) \end{aligned}$$

◆ Représentation des fonctions d'onde :



◆ Calcul de la densité de charge :

$$q_1 = (0,37)^2 \times 2 + (0,6)^2 \times 2 = 1 = q_2 = q_3 = q_4$$

◆ Calcul de l'indice de liaison :

$$p_{12} = p_{34} = 0,37 \times 0,6 \times 2 + 0,6 \times 0,37 \times 2 = 0,894$$

$$p_{23} = 0,6 \times 0,6 \times 2 - 0,37 \times 0,37 \times 2 = 0,447$$

◆ Le calcul classique, négligeant la conjugaison, aurait donné : deux fonctions d'onde liantes entre 1 et 2 et entre 3 et 4, d'énergie  $\alpha + \beta$ , et deux fonctions d'onde antiliantes sur les mêmes liaisons, d'énergie  $\alpha - \beta$ . L'indice de liaison  $\pi$  vaut alors 1 pour  $C_1 - C_2$  et  $C_3 - C_4$  et 0 pour  $C_2 - C_3$ .

On constate donc que l'énergie de conjugaison est, pour le butadiène :

$$E_c = 4(\alpha + \beta) - 2(E_1 + E_2) = 4(\alpha + \beta) - 2(2\alpha + \beta\sqrt{5}) = 2\beta(2 - \sqrt{5}) = -0,47\beta$$

◆ Longueurs de liaison :

|                | $C_1 - C_2$ et $C_3 - C_4$ | $C_2 - C_3$ |
|----------------|----------------------------|-------------|
| Calculées      | 0,134 nm                   | 0,142 nm    |
| Expérimentales | 0,1335 nm                  | 0,146 nm    |

Plus généralement, les niveaux d'énergie des polyènes conjugués comportant N atomes de carbone peuvent être calculés par la relation de COULSON :

$$E_m = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{m\pi}{N+1}\right)$$

Les coefficients de l'OA « k » dans les OM « p » de ces polyènes sont les suivants :

$$c_{pk} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin\left(\frac{pk\pi}{N+1}\right)$$



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

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

On en déduit :

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

Faire de même pour les autres OM :

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

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

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

Nous pouvons maintenant déterminer les densités de charges .

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

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

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

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

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

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

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

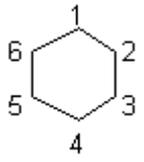
$$P(O-C_1) = 2 \times 0,657 \times 0,577 + 2 \times 0,577 \times 0 = 0,76$$

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

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

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

### 5. Étude des orbitales délocalisées dans la molécule de benzène.



En calculant le déterminant séculaire des deux précédents systèmes, nous avons pu constater que pour l'atome  $i$  relatif au coefficient  $c_i$ , le terme correspondant du déterminant était  $\alpha - E$ . Pour la même dérivation par  $c_i$ , les termes correspondant aux atomes voisins  $c_{i-1}$  et  $c_{i+1}$  sont égaux à  $\beta$ .

Tous les autres termes sont nuls.

Soit la molécule de benzène :

Il y a 6 fonctions d'onde atomiques à combiner et nous obtiendrons 6 fonctions d'onde moléculaires. Pour la première ligne du déterminant, nous aurons donc :

$|\alpha - E \quad \beta \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad \beta|$  car l'atome  $C_6$  est voisin de  $C_1$ .

◆ Le déterminant total est donc :

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

dont le développement donne :  $\left[ (\alpha - E)^2 - \beta^2 \right]^2 \left[ (\alpha - E)^2 - 4\beta^2 \right] = 0$ . Les solutions en  $E$  de cette équation sont au nombre de 6 :

$$E_1 = \alpha + 2\beta \quad ; \quad E_2 = \alpha + \beta \quad ; \quad E_3 = \alpha + \beta \quad ; \quad E_4 = \alpha - \beta \quad ; \quad E_5 = \alpha - \beta \quad ; \quad E_6 = \alpha - 2\beta$$

Il y a donc deux niveaux d'énergie dégénérés. L'énergie totale des 6 électrons est donc égale à  $6\alpha + 8\beta$ . L'étude classique (3 doubles liaisons) donne  $6\alpha + 6\beta$ . L'énergie de conjugaison vaut donc  $2\beta$ .

$-2c_1 + c_2 + c_6 = 0$  ◆ Détermination des fonctions d'onde.

$$c_1 - 2c_2 + c_3 = 0$$

$$c_2 - 2c_3 + c_4 = 0$$

$$c_3 - 2c_4 + c_5 = 0$$

$$c_4 - 2c_5 + c_6 = 0$$

$$c_1 + c_5 - 2c_6 = 0$$

☞  $E = E_1$  : La seule solution à ce système d'équations est :

$c_1 = c_2 = c_3 = c_4 = c_5 = c_6$ . La normalisation de la fonction

correspondante  $\psi_1 = c(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6)$  donne

$$1 = 6c^2 \Leftrightarrow c = \frac{1}{\sqrt{6}}$$

☞  $E = E_2$  : La simplification du système des 6 équations obtenues donne le résultat suivant :  $c_1 - c_2 + c_3 = 0$  et  $c_4 = -c_1, c_5 = -c_2, c_6 = -c_3$

Il nous faut donc encore d'autres équations pour résoudre le problème. Nous utiliserons l'équation de normalisation de  $\psi_2$  :  $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = \frac{1}{2}$  (II). Nous constatons que la première équation a un nombre infini de solutions. Nous allons choisir une valeur simple pour  $c_1$ , par exemple  $c_1 = 0$ , ce qui donne  $c_3 = c_2$ , donc  $c_2 = 1/\sqrt{2}$ .

$$\text{donc } \psi_2 = \frac{1}{2}(\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_6).$$

Comme  $E = E_2$  est une racine double, il existe une autre fonction d'onde qui a pour énergie propre  $E_2$ . Ses coefficients sont régis par les 5 mêmes équations que  $\psi_2$ . L'équation manquante peut être déterminée par le fait que la densité de charge doit être identique sur chaque atome de carbone et égale à 1. Soit  $c_1', c_2'$  et  $c_3'$  les coefficients à rechercher. Nous devons avoir :

$$\blacklozenge \text{ sur } C_1 : 1 = 2 \times \left(\frac{1}{6}\right) + 2 \times 0 + 2 \times (c_1')^2 \quad \Leftrightarrow \quad c_1' = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$\blacklozenge \text{ sur } C_2 : 2 \times \left(\frac{1}{6}\right) + 2 \times \left(\frac{1}{4}\right) + 2 \times (c_2')^2 = 1 \quad \Leftrightarrow \quad c_2' = \frac{1}{2\sqrt{3}}$$

◆ comme  $c_1' - c_2' + c_3' = 0$ ,  $c_3' = -\frac{1}{2\sqrt{3}}$ . On vérifie aisément que la charge de  $C_3$  vaut également 1 et que l'équation (II) est vérifiée :

$$\psi_3 = \frac{1}{2\sqrt{3}}(2\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - 2\varphi_4 - \varphi_5 + \varphi_6)$$

◆ Par des raisonnements semblables, on montre que les trois autres fonctions d'onde s'expriment de la manière suivante :

$$\psi_4 = \frac{1}{2}(\varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_5 - \varphi_6)$$

$$\psi_5 = \frac{1}{2\sqrt{3}}(2\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 + 2\varphi_4 - \varphi_5 - \varphi_6)$$

$$\psi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 - \varphi_6)$$

◆ Le calcul de l'indice de liaison donne 0,67 pour chacune d'entre elles.

◆ Représentation des fonctions :

