

coefficients des OM de la molécule formée.² Il est donc *inutile de normer* les fonctions d'onde obtenues puisque seuls les signes des coefficients ont une signification.

1. Principe du calcul. Analogie avec Hückel

Comme dans la méthode Hückel simple, on souhaite déterminer les OM du système A-B sans expliciter l'hamiltonien du système trop complexe pour envisager une résolution exacte.

On considère deux molécules A et B dont on a auparavant déterminé les OM ψ_A et ψ_B . Pour avoir une bonne idée de la fonction d'onde totale, sans avoir à la calculer complètement, on construit un hamiltonien H de la forme :

$$H = H_A + H_B + P_{AB}$$

dans lequel H_A est un opérateur n'agissant que sur la fonction d'onde décrivant A :

$$H_A |\psi_A\rangle = E_A |\psi_A\rangle$$

$$H_A |\psi_B\rangle = 0$$

de même pour B :

$$H_B |\psi_B\rangle = E_B |\psi_B\rangle$$

$$H_B |\psi_A\rangle = 0$$

et où P_{AB} est *l'hamiltonien de perturbation* de A par B :

$$\langle \psi_A | P_{AB} | \psi_A \rangle = \langle \psi_B | P_{AB} | \psi_B \rangle = 0$$

et

$$\langle \psi_A | P_{AB} | \psi_B \rangle = P$$

Les OM de A (resp. B) ne sont pas perturbées³ par les OM de A (resp. B), l'hamiltonien de perturbation P_{AB} n'agit qu'entre A et B. ***P est l'équivalent de β dans la méthode de Hückel.***

Par analogie avec la méthode Hückel simple, le recouvrement sera négligé dans toute la suite : $S_{AB} = 0$.⁴

Des relations précédentes, on déduit que :

$$\langle \psi_A | H | \psi_A \rangle = \langle \psi_A | H_A | \psi_A \rangle + \langle \psi_A | H_B | \psi_A \rangle + \langle \psi_A | P_{AB} | \psi_A \rangle = E_A \langle \psi_A | \psi_A \rangle$$

comme ψ_A est normée, $\langle \psi_A | H | \psi_A \rangle = E_A$.

De même, on montre que $\langle \psi_B | H | \psi_B \rangle = E_B$.

Les paramètres E_A et E_B sont les équivalents de α_A et α_B de la méthode Hückel simple.

² Pour avoir les valeurs de coefficients, il faudrait utiliser les formules de perturbations d'ordre supérieur.

³ Au premier ordre.

⁴ On peut considérer que le recouvrement est contenu en partie dans le terme P .

Si l'on suppose que le système A-B n'est autre que le système de départ perturbé, il est naturel de chercher des solutions ψ combinaisons linéaires des OM du système initial :

$$|\psi\rangle = c_A |\psi_A\rangle + c_B |\psi_B\rangle$$

et solutions de l'équation de Schrödinger :

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (1)$$

L'équation (1) développée conduit à (2) :

$$c_A^2(E_A - E) + c_B^2(E_B - E) + 2c_A c_B P = 0 \quad (2)$$

On cherche c_A et c_B de façon à minimiser l'énergie E (*méthode des variations*) :

$$\frac{\partial E}{\partial c_A} = \frac{\partial E}{\partial c_B} = 0$$

On obtient ainsi un système de deux équations linéaires et homogènes pour lequel il existe une solution non triviale si et seulement si le déterminant séculaire (3) est nul :

$$\begin{vmatrix} E_A - E & P \\ P & E_B - E \end{vmatrix} = 0 \quad (3)$$

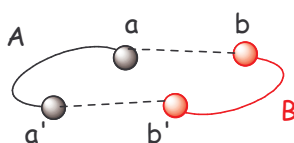
Les énergies associées au système perturbé sont donc solutions de l'équation (4) :

$$(E_A - E)(E_B - E) - P^2 = 0 \quad (4)$$

Les formules de perturbation que nous allons présenter par la suite peuvent être utilisées sans démonstration pour la résolution des problèmes. Il faudra seulement bien choisir le cadre de votre étude, puisque deux cas peuvent se présenter et les formules diffèrent selon le cas considéré.

2. Calcul de P

Supposons que lors de la perturbation, se créent une liaison entre les atomes a de A et b de B et une deuxième entre a' de A et b' de B.



P est la somme des interactions qui se développent au cours de l'approche.

$$P = c_a c_b \beta_{ab} + c_{a'} c_{b'} \beta_{a'b'}$$

La perturbation est stabilisante ($P < 0$) quand les deux fonctions ψ_A et ψ_B sont en phase (c'est-à-dire quand les coefficients (c_a, c_b) d'une part et (c_a', c_b') d'autre part sont de même signe). La perturbation est nulle ($P = 0$) si ψ_A et ψ_B sont orthogonales.

De manière générale, le terme de perturbation P est de la forme :

$$P = \sum_{i,j} c_i^A c_j^B \beta_{ij} \text{ où } i \text{ et } j \text{ sont des atomes qui se lient au cours de la perturbation}$$

Cette expression qui peut paraître compliquée au premier abord devient très simple après une ou deux applications.

3. Résolution

Les solutions que l'on cherche ne sont que des approximations. Dans ces conditions, on se place dans les deux cas limites les plus fréquemment rencontrés.

a. Cas de 2 OM dégénérées : $E_A = E_B$

C'est l'équivalent du problème d'une molécule diatomique homonucléaire (H_2) en Hückel simple. Nous avons alors trouvé deux solutions pour l'énergie ($E^+ = \alpha + \beta$ et $E^- = \alpha - \beta$). Par analogie, les solutions de l'équation (4) sont du type :

$$\begin{array}{l} E^+ = E_A + P \\ E^- = E_A - P \end{array}$$

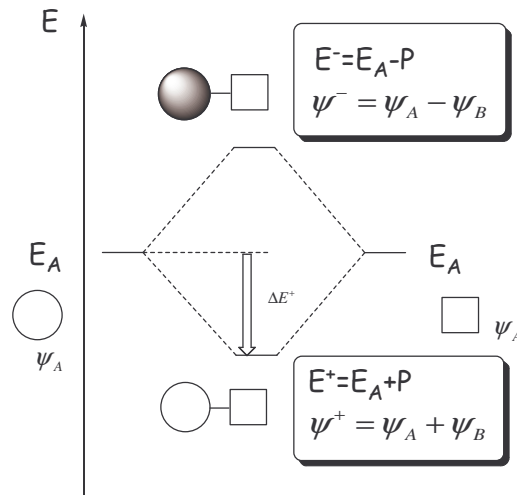
De même, les orbitales déterminées pour la molécule de dihydrogène sont de la forme ($\psi^+ = (\varphi_1 + \varphi_2)$, et $\psi^- = (\varphi_1 - \varphi_2)$). Les fonctions d'onde solutions du système perturbé sont de la forme :⁵

$$\begin{array}{l} \psi_+ = \psi_A + \psi_B \\ \psi_- = \psi_A - \psi_B \end{array}$$

Les fonctions d'onde ainsi obtenus ne sont que des valeurs approchées, il est inutile de chercher à les normaliser.

La perturbation de ψ_A par ψ_B conduit donc au diagramme orbitalaire suivant :

⁵ A un coefficient de normalisation près qu'il est inutile d'expliciter dans le cadre de cette théorie.



La stabilisation (ΔE^+) du système par rapport au système initial est égal à P :

$$\Delta E^+ = E^+ - E_A = P$$

b. Cas de 2 OM non dégénérées

C'est l'équivalent du problème d'une molécule diatomique hétéronucléaire (LiH par exemple) en Hückel simple.

Supposons, pour le calcul, $E_A < E_B$.

La solution E^+ , la plus basse en énergie, est très proche de E_A : $E^+ \approx E_A$.

Au voisinage de E_A , l'équation (4) peut s'écrire : $(E_A - E^+)(E_B - E_A) - P^2 = 0$.

La solution E^+ est ainsi obtenue directement :

$$E^+ = E_A + \frac{P^2}{(E_A - E_B)}$$

E^+ est plus basse en énergie que E_A ce qui correspond bien à une interaction liante entre A et B (car $P^2 / (E_A - E_B) < 0$).⁶

Pour obtenir la fonction d'onde ψ^+ , on reporte la valeur de E^+ dans l'équation (2) et on pose $c_A^+ = 1$ (puisque les fonctions d'onde ne sont pas normées). ψ^+ est de la forme :

$$\psi^+ = \psi_A + \frac{P}{(E_A - E_B)} \psi_B$$

La fonction d'onde ψ^+ est constituée de ψ_A à laquelle s'ajoute une petite contribution provenant de ψ_B (contribution en phase car $P / (E_A - E_B) > 0$).⁷

⁶ Notez que $P^2/\Delta E$ est homogène à une énergie car P est lui-même homogène à une énergie.

⁷ Notez que $P/\Delta E$ est un nombre sans dimension.

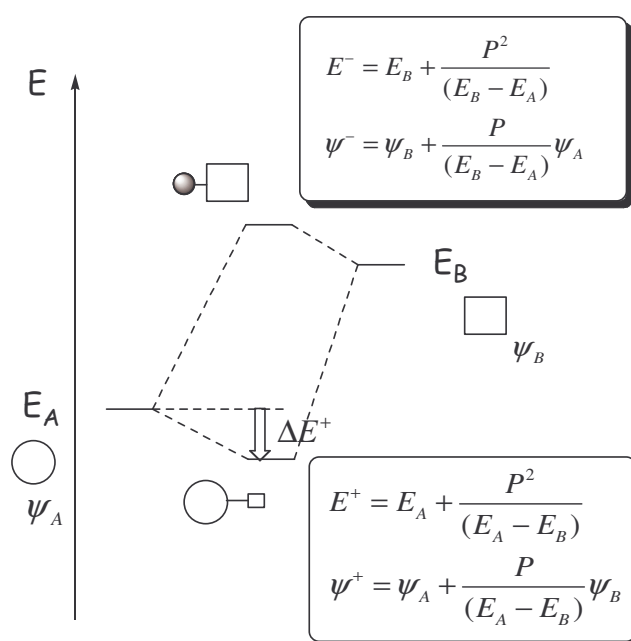
De même, l'OM ψ^- , d'énergie E^- , est déterminée en résolvant (4) au voisinage de E_B :

$$E^- = E_B + \frac{P^2}{(E_B - E_A)}$$

$$\psi^- = \psi_B + \frac{P}{(E_B - E_A)}\psi_A$$

La fonction d'onde ψ^- , plus haute en énergie que ψ_B est constituée de ψ_B modulée par une petite contribution de ψ_A (contribution en opposition de phase car $P/(E_B - E_A) < 0$).

Le diagramme orbitalaire après perturbation est le suivant :



La stabilisation (ΔE^+) du système par rapport au système initial est égal à :

$$\Delta E^+ = \frac{P^2}{\Delta \epsilon}$$

avec $\Delta \epsilon = E_A - E_B$.

Or P est l'équivalent de β en Hückel par conséquent P est proportionnel à S . La stabilisation est donc de la forme $S^2/\Delta \epsilon$.⁸

c. Extension du cas OM dégénérées

⁸ Nous avons déjà vu un résultat analogue lors de la construction des diagrammes d'orbitales moléculaires, nous serons amenés à réutiliser fréquemment ce résultat lors de l'étude de la réactivité de deux molécules.

Dans le chapitre sur les OM de molécules diatomiques, nous avons vu que la stabilisation résultant de la perturbation de A par B était maximale dans le cas de deux OA dégénérées. Il doit donc en être de même pour ce qui est des perturbations. C'est dans le cas de deux OM dégénérées que la stabilisation est maximale.

$$\Delta E_{\max}^+ = P$$

Or, dans le cas de deux OM non dégénérées, $\Delta E^+ = \frac{P^2}{\Delta \mathcal{E}}$.

Par conséquent, il faut que $|E_A - E_B| > P$ afin que la perturbation dans le cas de 2 OM non dégénérées ne soit pas supérieure à la perturbation de 2 OM dégénérées, ce qui serait absurde.

Dans les cas où $|E_A - E_B| > P$, on considérera que l'on a un système de deux OM non dégénérées. Les formules de perturbation seront donc les suivantes :

$$E = E_{\text{perturbée}} + \frac{P^2}{(E_{\text{perturbée}} - E_{\text{perturbatrice}})}$$

$$\psi = \psi_{\text{perturbée}} + \frac{P}{(E_{\text{perturbée}} - E_{\text{perturbatrice}})} \psi_{\text{perturbatrice}}$$

Dans les cas où $P \geq |E_A - E_B|$, on considérera que l'on a un système de deux OM dégénérées (même si ce n'est pas exactement le cas!). Les formules de perturbation utilisées seront donc celles utilisées pour les OM dégénérées⁹, à savoir :

- *pour l'OM de plus basse énergie ($E_{\text{perturbée}}$ est E_A (si $E_A < E_B$)) :*

$$E_+ = E_{\text{perturbée}} + P$$

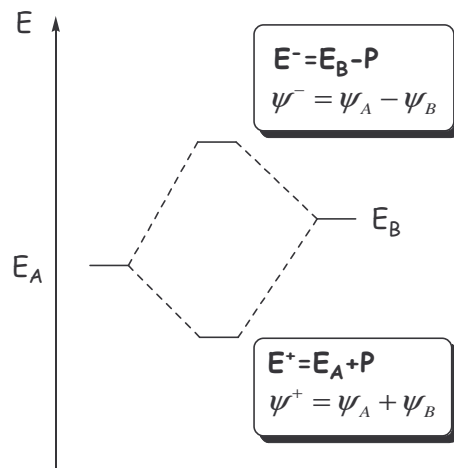
$$\psi_+ = \psi_{\text{perturbée}} + \psi_{\text{perturbatrice}}$$

- *pour l'OM de plus haute énergie ($E_{\text{perturbée}}$ est E_B (si $E_A < E_B$)) :*

$$E_- = E_{\text{perturbée}} - P$$

$$\psi_- = \psi_{\text{perturbée}} - \psi_{\text{perturbatrice}}$$

⁹ Dans le cas de deux OM non dégénérées, il suffit d'appliquer les formules ci-dessus sans se préoccuper des signes devant les différents termes. Ça marche toujours! Pour ce qui est du cas "dégénéré", les choses sont un peu plus complexes. Il faut savoir de quelle orbitale il s'agit.



d. Interactions à plus de 2 orbitales

Si A possède deux OM (ψ_A^1 et ψ_A^2) et B deux OM (ψ_B^1 et ψ_B^2) et que toutes ces fonctions ont la bonne symétrie pour interagir deux à deux, cette interaction conduit seulement à 4 OM et non à 8 ! Mais nous verrons ce genre de cas un peu complexe en petite classe...

De manière générale, quand on fait interagir n OM entre elles, on n'a que n OM après perturbation!