

Description du système π de l'éthène en théorie de Hückel simple

On cherche les expressions des OM π dans la base des deux OA de type 2pz fournies par les deux atomes de carbones. Nous savons que ces deux OM Ψ_1 et Ψ_2 s'expriment ainsi :

$$|\Psi_1\rangle = C_{1,1} |\phi_1\rangle + C_{1,2} |\phi_2\rangle \quad \text{et} \quad |\Psi_2\rangle = C_{2,1} |\phi_1\rangle + C_{2,2} |\phi_2\rangle$$

Les OM sont solutions de l'équation aux valeurs propres de l'Hamiltonien monoélectronique moléculaire H :
 $H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ (équation 1). E est l'énergie associée à l'OM.

Nous cherchons donc les valeurs des quatre coefficients $C_{i,j}$ et les deux énergies E_i associées aux OM Ψ_1 et Ψ_2 .

Ecrivons l'équation 1 pour l'OM Ψ_1 en l'exprimant sur la base des OA, il vient :

$$H(C_{1,1} |\phi_1\rangle + C_{1,2} |\phi_2\rangle) = E_1 (C_{1,1} |\phi_1\rangle + C_{1,2} |\phi_2\rangle),$$

$$\text{qui se développe en : } C_{1,1} H|\phi_1\rangle + C_{1,2} H|\phi_2\rangle = E_1 (C_{1,1} |\phi_1\rangle + C_{1,2} |\phi_2\rangle).$$

Multiplions cette expression par $\langle\phi_1|$ ou par $\langle\phi_2|$.

Nous obtenons le système d'équations linéaires suivant :

$$\begin{aligned} C_{1,1} \langle\phi_1| H | \phi_1\rangle + C_{1,2} \langle\phi_1| H | \phi_2\rangle &= E_1 (C_{1,1} \langle\phi_1| \phi_1\rangle + C_{1,2} \langle\phi_1| \phi_2\rangle) \\ C_{1,1} \langle\phi_2| H | \phi_1\rangle + C_{1,2} \langle\phi_2| H | \phi_2\rangle &= E_1 (C_{1,1} \langle\phi_2| \phi_1\rangle + C_{1,2} \langle\phi_2| \phi_2\rangle) \end{aligned}$$

On pose : $\langle\phi_i | H | \phi_i \rangle = \alpha_i$: intégrale coulombienne; NEGATIVE

$\langle\phi_j | H | \phi_i \rangle = \langle\phi_i | H | \phi_j \rangle = \beta_{i,j}$: intégrale de résonance ; NEGATIVE

$\langle\phi_i | \phi_j \rangle = \langle\phi_j | \phi_i \rangle = S_{i,j}$: intégrale de recouvrement des deux OA.

Les OA étant normalisées; $\langle\phi_i | \phi_i \rangle = \langle\phi_j | \phi_j \rangle = 1$

La méthode de Hückel simple néglige le recouvrement des OA : $S_{i,j} = 0$.

Elle considère comme nul les $\beta_{i,j}$ des atomes non liés.

On considère que α_i est l'énergie de l'OA ϕ_i . On n'exprimera jamais les termes en α et en β . On ne cherche que des renseignements énergétiques relatifs (OM par rapport aux OA) exprimés en unité β .

Compte tenu de ces hypothèses, le système devient :

$$\begin{aligned} C_{1,1} (\alpha_1 - E_1) + C_{1,2} \beta_{1,2} &= 0 \\ C_{1,1} \beta_{1,2} + C_{1,2} (\alpha_2 - E_1) &= 0 \end{aligned}$$

On obtient exactement le même système en $C_{2,1}$, $C_{2,2}$ et E_2 en écrivant l'équation 1 pour Ψ_2 .

Dans le cas des molécules uniquement carboné, α est le même pour tous les atomes et il en est de même de β . En général on appelle α l'intégrale coulombienne de C et β l'intégrale de résonance entre deux OA de deux carbones liés.

Ce système (dit système séculaire) admet des solutions non nulles en $C_{1,1}$ et $C_{1,2}$ que si le déterminant

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} \text{ est nul. } E \text{ vaut alors : } \alpha + \beta \text{ ou } \alpha - \beta.$$

La solution liante est $\alpha + \beta$, la solution antiliante est $\alpha - \beta$.

La détermination des coefficients se fait à l'aide du système séculaire et en tenant compte de la normalisation des OM : $\langle\Psi_i|\Psi_i\rangle = 1$.

Ceci donne, **dans l'approximation de Hückel où on néglige $S_{i,j}$, $C_{1,1}^2 + C_{1,2}^2 = 1$.**

Les expressions des OM dans l'approximation de Hückel sont donc

$$\text{OM liante : énergie } \alpha + \beta, \quad \Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 + \phi_2)$$

$$\text{OM antiliante : énergie } \alpha - \beta, \quad \Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 - \phi_2)$$