

Modélisation moléculaire

1 Introduction

La modélisation moléculaire a pour but de prévoir la structure et la réactivité des molécules ou des systèmes de molécules.

Les méthodes de la modélisation moléculaire comprennent : les méthodes quantiques, la mécanique moléculaire et la dynamique moléculaire.

1.1 Les méthodes quantiques

Ces méthodes sont basées sur le calcul des orbitales moléculaires (OM). Leur complexité augmente rapidement avec le nombre d'électrons. Les principales variantes sont :

1.1.1 La méthode de Hückel

C'est la plus simple de toutes. Elle ne prend en compte que les électrons π et utilise des approximations assez draconiennes. Malgré cela, elle permet d'interpréter une grande part de la réactivité chimique.

1.1.2 Les méthodes de champ auto-cohérent (*Self Consistent Field*, SCF)

Ces méthodes prennent en compte les électrons σ et reposent sur des calculs plus élaborés que la méthode de Hückel. On distingue deux variantes, suivant la manière dont les termes d'énergie électroniques sont calculés :

- **Les méthodes *ab initio***
Tous les termes énergétiques sont calculés, les temps de calcul étant alors très longs.
- **Les méthodes semi-empiriques**
Les termes énergétiques les plus difficiles à calculer sont estimés à partir de données expérimentales. Les temps de calcul sont considérablement

raccourcis, mais la méthode est tributaire des composés qui ont servi à l'étalonner. Selon la nature des approximations utilisées, on distingue plusieurs variantes (MNDO, AM1,...). La plus récente est PM6 (logiciel MOPAC).

1.1.3 Les méthodes basées sur la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory, DFT*).

Ces méthodes utilisent une expression de l'énergie électronique E en fonction de la densité électronique ρ , elle-même fonction de la position \vec{r} de l'électron :

$$E = G[\rho(\vec{r})]$$

L'énergie est donc une fonction de fonction, c'est-à-dire une *fonctionnelle*, de \vec{r}

1.2 La mécanique moléculaire

Cette technique calcule l'énergie des atomes (et non plus des électrons) au moyen d'approximations semi-classiques. La simplification considérable des calculs qui en résulte permet de travailler sur des molécules de grande taille, telles que les macromolécules biologiques (protéines, acides nucléiques), ou sur des systèmes comportant un grand nombre de molécules.

1.3 La dynamique moléculaire

Cette technique a pour but de calculer les mouvements des molécules, le plus souvent à partir des énergies de la mécanique moléculaire, en appliquant les lois de la mécanique classique. Elle permet de simuler l'évolution des systèmes dans le temps.

2 Plan du cours

Nous étudierons dans ce cours :

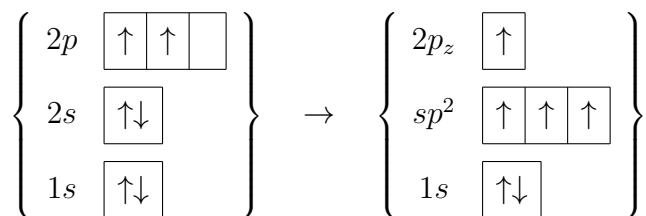
- La méthode de Hückel appliquée à des composés de complexité croissante (éthylène, hydrocarbures conjugués, composés contenant des hétéroatomes)
- Les bases mathématiques de la méthode de Hückel
- La méthode des orbitales frontières et son application à l'étude de la réactivité chimique
- La mécanique moléculaire et la dynamique moléculaire

3 Méthode de Hückel : Ethylène

3.1 Structure de l'éthylène

L'éthylène est une molécule plane constituée de deux carbones hybridés sp^2 (fig. 1).

La configuration électronique initiale du carbone est $1s^2 2s^2 2p^2$. Dans l'hybridation sp^2 on obtient 3 orbitales hybrides, contenant chacune 1 électron. Ces orbitales sont situées dans le plan de la molécule et forment 3 liaisons σ faisant entre elles des angles voisins de 120°



Il reste sur chaque carbone une orbitale p non hybridée, orientée perpendiculairement au plan de la molécule (p_z). Ces 2 orbitales p_z forment la liaison π de part et d'autre du plan de la molécule. On obtient une orbitale π (liante) et une orbitale π^* (antiliante).

3.2 Calcul des OM

Soit ϕ_1 et ϕ_2 les fonctions d'onde associées aux deux OA p_z .

Les fonctions d'onde Ψ des OM se forment par combinaison linéaire des OA (CLOA) :

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

où c_1 et c_2 sont des coefficients.

Dans le cadre de l'approximation de Hückel on admet que :

$$c_1^2 + c_2^2 = 1$$

(c_1^2 et c_2^2 représentent les parts respectives des OA dans la constitution des OM).

De plus, d'après la symétrie de la molécule :

$$c_1^2 = c_2^2 = \frac{1}{2}$$

Fig. 1. Structure de l'éthylène

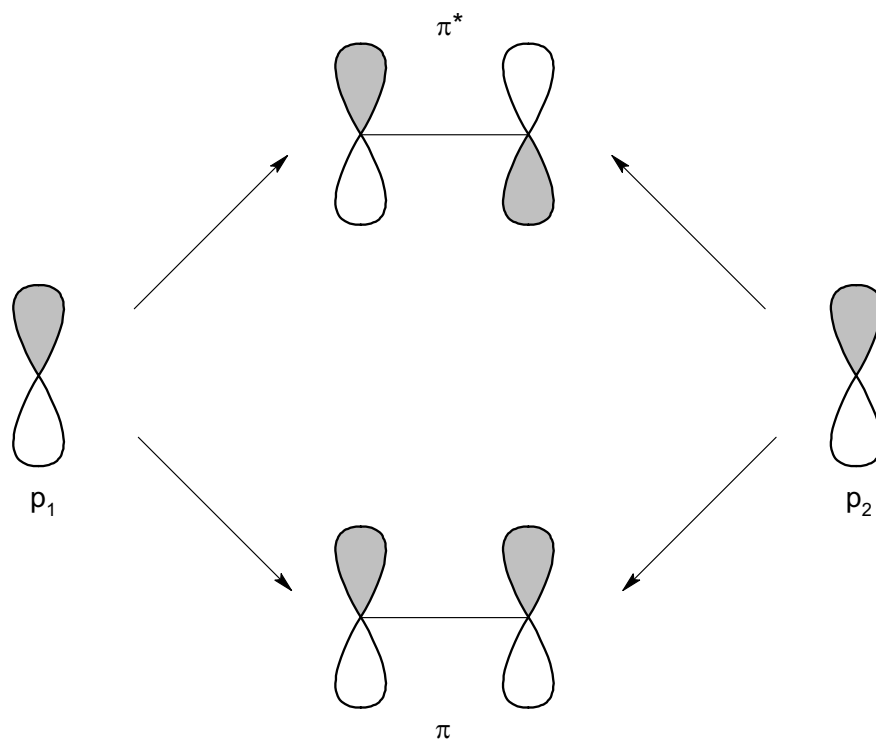
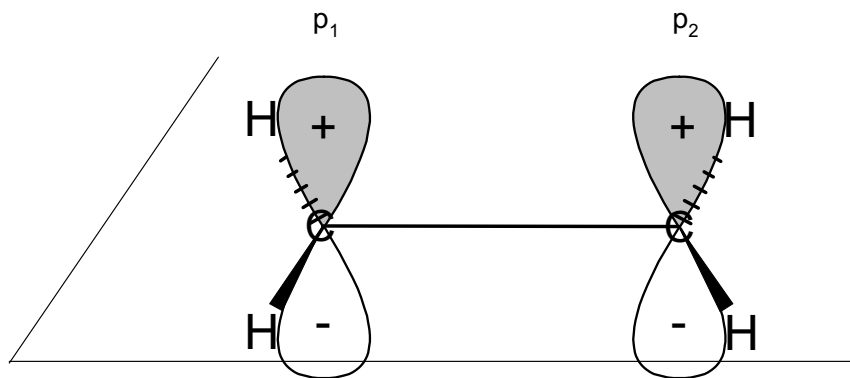


Fig. 2. Orbitales moléculaires de l'éthylène

Par convention, on prend le coefficient $c_1 > 0$. On obtient donc :

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \text{et} \quad c_2 = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}$$

L'équation des OM est donc :

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 \quad \text{OM } \pi \text{ (liante)}$$

Les OA interagissent en phase

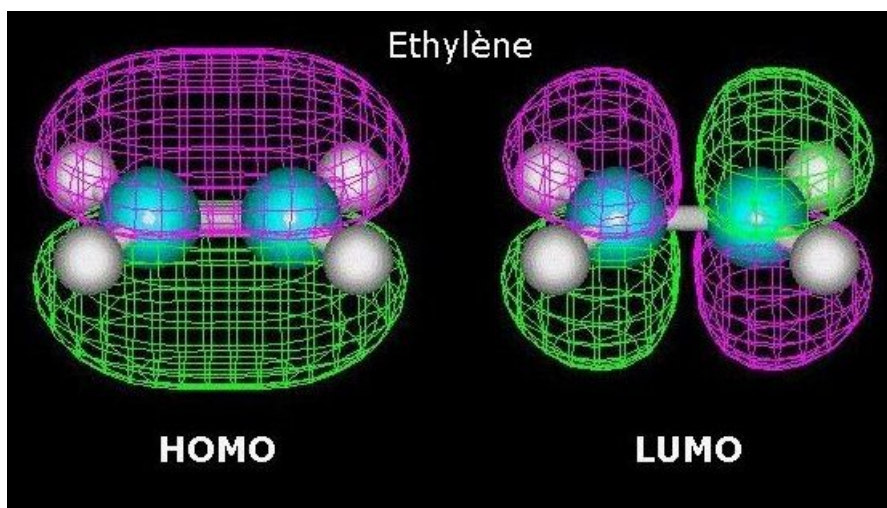
$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 \quad \text{OM } \pi^* \text{ (antiliante)}$$

Les OA interagissent en opposition de phase

3.3 Représentation des OM

De manière simplifiée, on représente les OM en dessinant les OA p , chacune ayant une surface proportionnelle à la valeur absolue de son coefficient dans l'OM. On fait figurer le signe du coefficient sur l'orbitale (fig. 2).

Une représentation plus précise requiert le calcul de la fonction d'onde en tout point de l'espace, ce qui peut se faire à l'aide de méthodes plus évoluées.



3.4 Energie des OM

3.4.1 Niveaux d'énergie

Dans la méthode de Hückel on considère deux formes d'énergie :

α_C Energie d'un électron dans une OA p du carbone
(intégrale coulombienne)

β_{CC} Energie de l'OM π de l'éthylène par rapport à α_C
(intégrale de résonance)

Ces énergies sont *negatives*.

Les niveaux d'énergie des OM sont représentés sur la fig. 3. Dans le cadre de l'approximation de Hückel, les 2 OM ont des niveaux symétriques par rapport à l'OA.

3.4.2 Valeurs propres

On définit les valeurs propres λ en fonction des énergies E des OM par :

$$\lambda = \frac{E - \alpha_C}{\beta_{CC}} \quad \Longleftrightarrow \quad E = \alpha_C + \lambda\beta_{CC}$$

Ceci revient à prendre α_C comme origine des énergies et $|\beta_{CC}|$ comme unité d'énergie. β_{CC} étant négatif, les valeurs propres varient en sens inverse des énergies (fig 3).

Dans le cas des hydrocarbures :

- $\lambda > 0$ correspond à une OM liante
- $\lambda = 0$ correspond à une OM non liante
- $\lambda < 0$ correspond à une OM antiliante

L'énergie des électrons π est donnée par :

$$E_\pi = \sum_{i=1}^{N_{occ}} n_i E_i$$

où :

- N_{occ} désigne le nombre d'OM occupées
- n_i désigne le nombre d'électrons dans l'OM i
- E_i désigne l'énergie de l'OM i

Pour l'éthylène, on obtient :

$$E_\pi = 2(\alpha_C + \beta_{CC})$$

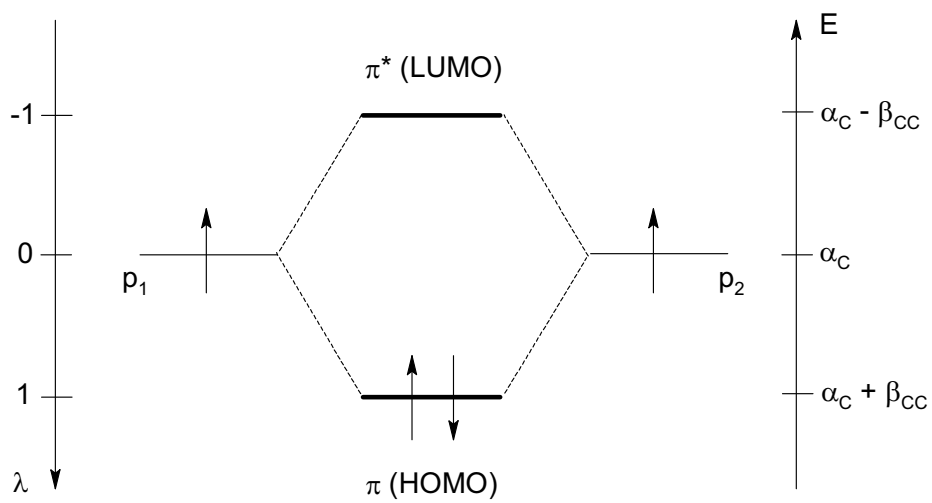


Fig. 3. Niveaux d'énergie de l'éthylène

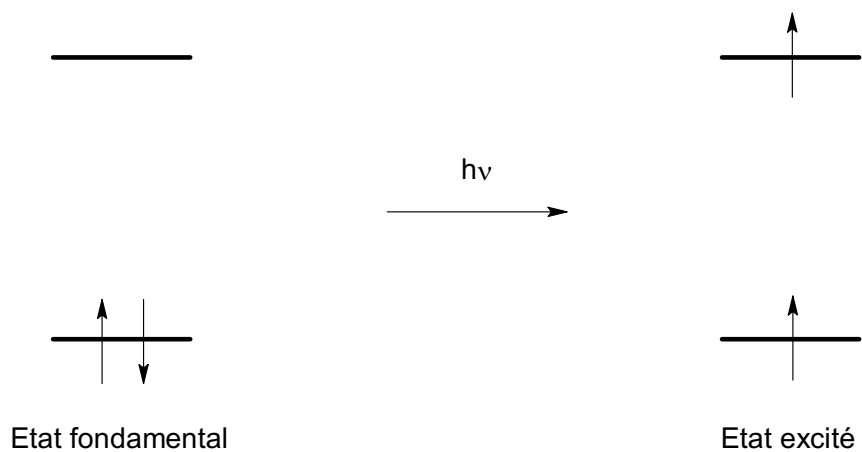


Fig. 4. Etat excité de l'éthylène

3.4.3 HOMO et LUMO

Deux orbitales moléculaires, appelées *orbitales frontières*, jouent un rôle particulier :

- **HOMO** (*Highest Occupied Molecular Orbital*) Traduit le caractère électro-donneur (nucléophile) de la molécule. Plus l'énergie de cette OM est *élevée*, plus la molécule cédera facilement des électrons.
- **LUMO** (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) Traduit le caractère électro-accepteur (électrophile) de la molécule. Plus l'énergie de cette OM est *faible*, plus la molécule acceptera facilement des électrons.

Dans le cas de l'éthylène, l'orbitale π joue le rôle de HOMO et l'orbitale π^* le rôle de LUMO.

3.4.4 Spectre UV

L'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ permet le passage d'un électron de l'orbitale π dans l'orbitale π^* (transition $\pi \rightarrow \pi^*$). On obtient un état excité (fig. 4)

L'énergie du photon est telle que :

$$h\nu = \Delta E = -2\beta_{CC}$$

3.5 Indice de liaison π

L'indice de liaison entre les atomes i et j est défini par :

$$p_{ij} = \sum_{k=1}^{N_{occ}} n_k C_{ik} C_{jk}$$

- N_{occ} désigne le nombre d'OM occupées ;
- n_k désigne le nombre d'électrons dans l'OM k ;
- C_{ik} et C_{jk} désignent les coefficients des atomes i et j dans l'OM k .

avec :

- $p_{ij} = 0$ pour une liaison σ (liaison simple) ;
- $p_{ij} = 1$ pour une liaison π (double liaison) ;
- $p_{ij} = 2$ pour deux liaisons π (triple liaison) ;
- une valeur fractionnaire indique une délocalisation.

Pour l'éthylène dans l'état fondamental on obtient :

$$p_{12} = 2 \times \frac{1}{\sqrt{2}} \times \frac{1}{\sqrt{2}} = 1$$

ce qui correspond bien à une liaison π

3.6 Charges atomiques

La charge *électronique* sur l'atome i est définie par :

$$q_i^{(e)} = \sum_{k=1}^{N_{occ}} n_k C_{ik}^2$$

La charge *nette* est définie par :

$$q_i = q_i^{(n)} - q_i^{(e)}$$

où $q_i^{(n)}$ correspond au nombre de protons fournis par le noyau, c'est-à-dire au nombre d'électrons fournis par l'atome i au système π .

Pour l'éthylène on obtient :

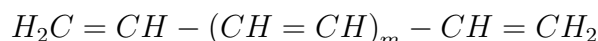
$$q_1 = q_2 = 1 - 2 \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 = 0$$

résultat en accord avec la symétrie moléculaire.

4 Méthode de Hückel : Hydrocarbures conjugués linéaires

4.1 Introduction

Il s'agit des hydrocarbures du type



à l'exclusion des dérivés ramifiés et des composés cycliques.

4.2 Formules de Coulson

Les valeurs propres et les coefficients des OM peuvent être calculés directement par les **formules de Coulson** :

$$\lambda_k = 2 \cos \frac{k\pi}{n+1}$$
$$C_{ik} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin \frac{ik\pi}{n+1}$$

où n désigne le nombre de carbones et k varie de 1 à n . C_{ik} désigne le coefficient de l'atome i dans l'OM k (Remarquons que $C_{ik} = C_{ki}$)

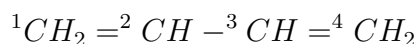
- Comme $\frac{k\pi}{n+1}$ est inférieur à π , il y a n valeurs propres distinctes, donc n niveaux d'énergie qui se répartissent en $\frac{n}{2}$ OM liantes et $\frac{n}{2}$ OM antiliantes.
- La valeur $\lambda = 0$ n'est jamais atteinte : il n'y a pas d'OM non liante.
- Quel que soit le nombre de carbones, les valeurs propres sont toujours comprises entre -2 et 2. En effet :

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \lambda_1 = \lim_{n \rightarrow \infty} 2 \cos \frac{\pi}{n+1} = 2 \cos 0 = 2$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \lambda_n = \lim_{n \rightarrow \infty} 2 \cos \frac{n\pi}{n+1} = 2 \cos \pi = -2$$

Ceci explique l'augmentation de la longueur d'onde d'absorption UV avec le nombre de carbones, par l'effet du resserrement des niveaux.

4.3 Exemple : Butadiène



Tous les carbones sont hybridés sp^2 . Le système π est constitué par les 4 orbitales atomiques p non hybridées, chacune apportant un électron. On aura donc 4 orbitales moléculaires π contenant 4 électrons.

4.3.1 Niveaux d'énergie

On a $n = 4$, donc $\lambda_k = 2 \cos \frac{k\pi}{5}$

$$\lambda_1 = 2 \cos \frac{\pi}{5} \approx 1,618$$

$$\lambda_2 = 2 \cos \frac{2\pi}{5} \approx 0,618$$

$$\lambda_3 = 2 \cos \frac{3\pi}{5} \approx -0,618$$

$$\lambda_4 = 2 \cos \frac{4\pi}{5} \approx -1,618$$

Les niveaux sont représentés sur la fig. 5

L'énergie totale vaut $E_\pi = 4\alpha_C + 4,472\beta_{CC}$

L'absorption UV correspond au passage d'un électron de l'orbitale HOMO dans l'orbitale LUMO (transition $\pi \rightarrow \pi^*$). La différence d'énergie vaut $\Delta E = -1,236\beta_{CC}$

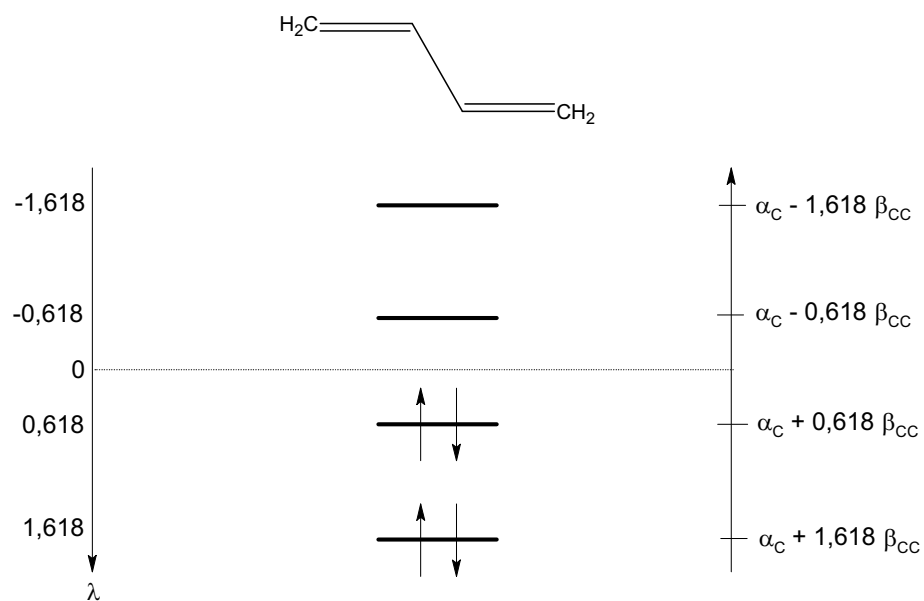


Fig. 5. Butadiène

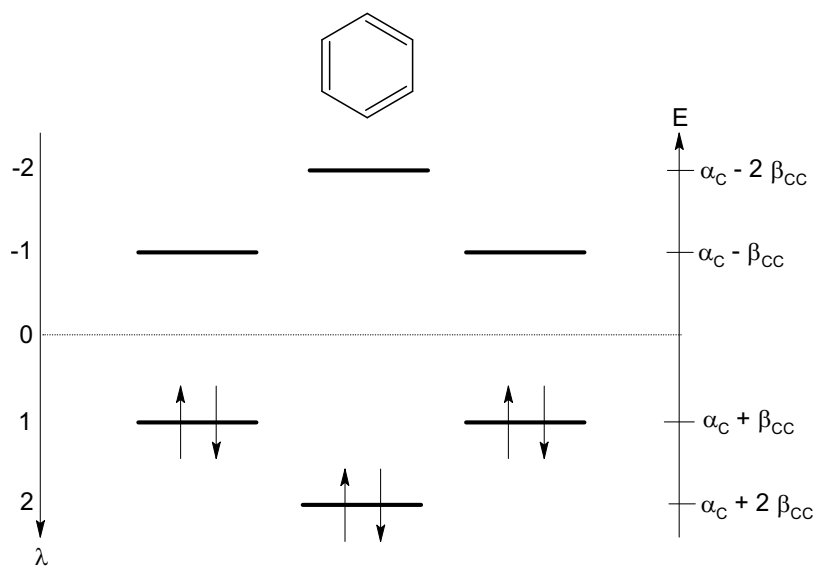


Fig. 6. Benzène

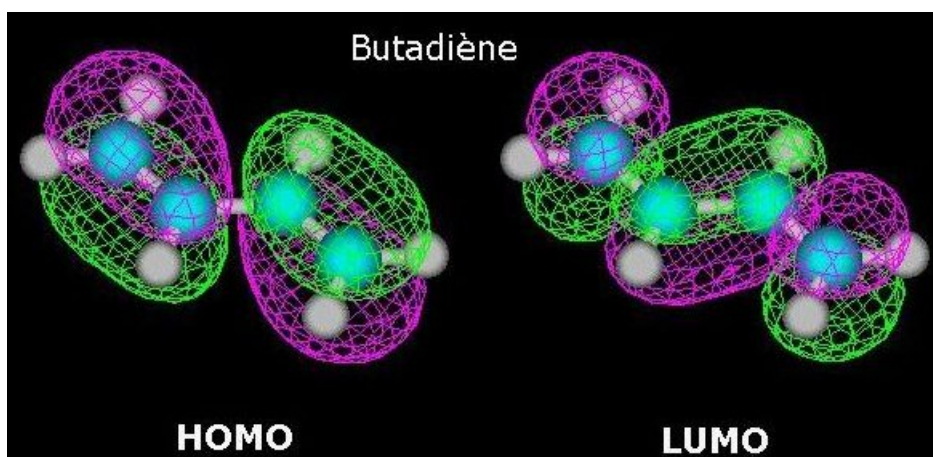
4.3.2 Orbitales moléculaires

On calcule les coefficients des OM en appliquant la deuxième formule de Coulson. P. ex. pour la première OM (correspondant à la valeur propre λ_1) on fait $k = 1$ et $i = 1..n$, d'où :

$$\Psi_1 = \sqrt{\frac{2}{5}} \left(\sin \frac{\pi}{5} \cdot \phi_1 + \sin \frac{2\pi}{5} \cdot \phi_2 + \sin \frac{3\pi}{5} \cdot \phi_3 + \sin \frac{4\pi}{5} \cdot \phi_4 \right)$$

Pour la deuxième OM on fait $k = 2$ et $i = 1..n$, etc. En appliquant systématiquement cette méthode on obtient les expressions des 4 OM :

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= 0,3717 \cdot \phi_1 + 0,6015 \cdot \phi_2 + 0,6015 \cdot \phi_3 + 0,3717 \cdot \phi_4 \\ \Psi_2 &= 0,6015 \cdot \phi_1 + 0,3717 \cdot \phi_2 - 0,3717 \cdot \phi_3 - 0,6015 \cdot \phi_4 \quad (HOMO) \\ \Psi_3 &= 0,6015 \cdot \phi_1 - 0,3717 \cdot \phi_2 - 0,3717 \cdot \phi_3 + 0,6015 \cdot \phi_4 \quad (LUMO) \\ \Psi_4 &= 0,3717 \cdot \phi_1 - 0,6015 \cdot \phi_2 + 0,6015 \cdot \phi_3 - 0,3717 \cdot \phi_4 \end{aligned}$$



4.3.3 Indices de liaison

D'après la symétrie de la molécule, $p_{12} = p_{34}$, donc :

$$p_{12} = p_{34} = 2(0,3717 \times 0,6015 + 0,6015 \times 0,3717) = 0,89$$

$$p_{23} = 2(0,6015^2 - 0,3717^2) = 0,45$$

Du fait de la délocalisation électronique, la liaison centrale possède un certain caractère de double liaison.

4.3.4 Charges atomiques

On a p. ex. :

$$q_1 = 1 - 2(0,3717^2 + 0,6015^2) = 0$$

Il en est de même des autres charges. La molécule de butadiène n'est donc pas polaire. Ceci est vrai pour tous les hydrocarbures de la série.

5 Méthode de Hückel : Hydrocarbures conjugués cycliques

5.1 Introduction

Nous étudions ici les hydrocarbures conjugués monocycliques (benzène et composés apparentés).

5.2 Formule de Coulson

La formule de Coulson pour les valeurs propres devient :

$$\lambda_k = 2 \cos \frac{2k\pi}{n}$$

où n désigne le nombre de carbones et k varie de 0 à $n - 1$.

- Le premier niveau correspond toujours à $k = 0$ soit $\lambda_0 = 2$.
- Pour $k > 0$, les niveaux correspondants à k et $(n - k)$ ont la même énergie :

$$\begin{aligned} \lambda_{n-k} &= 2 \cos \frac{2(n-k)\pi}{n} = 2 \cos \left(2\pi - \frac{2k\pi}{n} \right) \\ &= 2 \cos \left(\frac{-2k\pi}{n} \right) = 2 \cos \frac{2k\pi}{n} = \lambda_k \end{aligned}$$

- La nature des derniers niveaux est différente selon que l'hydrocarbure possède un nombre pair ou un nombre impair d'atomes de carbone.

5.3 Composés à nombre pair d'atomes de carbone

n est pair, le dernier niveau correspond à $k = \frac{n}{2} \Rightarrow \lambda_k = 2 \cos \pi = -2$

5.3.1 Exemple : Benzène

On a $n = 6$, d'où $\lambda_k = 2 \cos \frac{2k\pi}{6} = 2 \cos \frac{k\pi}{3}$

$$\begin{aligned}\lambda_0 &= 2 \\ \lambda_1 &= \lambda_5 = 2 \cos \frac{\pi}{3} = 1 \\ \lambda_2 &= \lambda_4 = 2 \cos \frac{2\pi}{3} = -1 \\ \lambda_3 &= \lambda_{\frac{n}{2}} = -2\end{aligned}$$

Les niveaux sont représentés sur la fig. 6

La stabilisation est maximale lorsque les orbitales liantes sont entièrement remplies. Pour cela le nombre p d'électrons doit être tel que $p = 4q + 2$, où q est un nombre entier (égal au nombre de couples de niveaux dégénérés remplis). C'est un critère d'aromaticité (règle de Hückel).

5.4 Composés à nombre impair d'atomes de carbone

Si n est impair, les deux derniers niveaux (dégénérés) correspondent à :

$$k = \frac{n-1}{2} \quad \text{et} \quad k = \frac{n+1}{2}$$

Chaque carbone fournit 1 électron ; le nombre total d'électrons étant impair, il est nécessaire d'en ajouter ou d'en retirer un pour avoir une structure aromatique (remplissage des niveaux liants) ; cette structure sera donc, suivant les cas, un carbocation ou un carbanion.

Exemple : Anion cyclopentadiényle

On a $n = 5$, d'où $\lambda_k = 2 \cos \frac{2k\pi}{5}$

$$\begin{aligned}\lambda_0 &= 2 \\ \lambda_1 &= \lambda_4 = 2 \cos \frac{2\pi}{5} = 0,618 \\ \lambda_2 &= \lambda_3 = 2 \cos \frac{4\pi}{5} = -1,618\end{aligned}$$

Les niveaux sont représentés sur la fig 7. Avec 6 électrons π , la règle de Hückel est vérifiée. L'anion cyclopentadiényle est aromatique. Ceci explique l'acidité relativement élevée du cyclopentadiène ($pK_a \approx 16$).

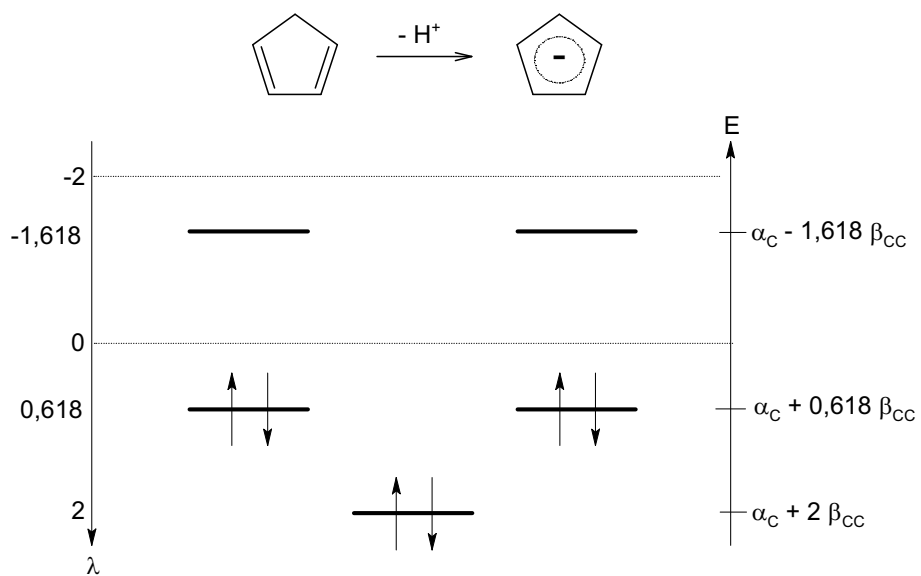


Fig. 7. Anion cyclopentadiényle

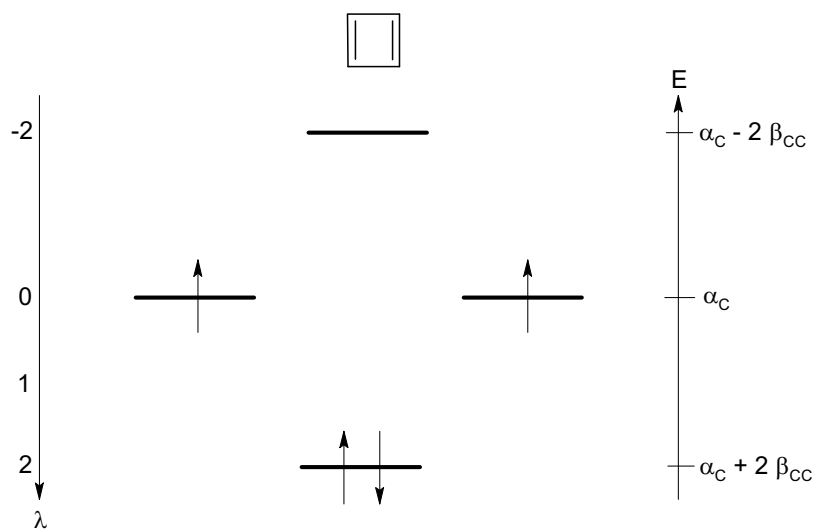


Fig. 8. Cyclobutadiène

5.5 Cas où le nombre d'atomes est un multiple de 4

Si n est divisible par 4, la valeur propre correspondant à $n/4$ est :

$$\lambda_k = 2 \cos \frac{\pi}{2} = 0$$

d'où :

$$E_k = \alpha_C$$

On obtient deux orbitales non liantes.

5.5.1 Exemple : Cyclobutadiène

On a $n = 4$, donc $\lambda_k = 2 \cos \frac{2k\pi}{4} = 2 \cos \frac{k\pi}{2}$

$$\lambda_0 = 2$$

$$\lambda_1 = \lambda_3 = 2 \cos \frac{\pi}{2} = 0$$

$$\lambda_2 = \lambda_{\frac{n}{2}} = -2$$

Les niveaux sont représentés sur la fig. 8. Avec 4 électrons π , la règle de Hückel n'est pas vérifiée. Le cyclobutadiène n'est pas aromatique.

6 Méthode de Hückel : Composés contenant des hétéroatomes

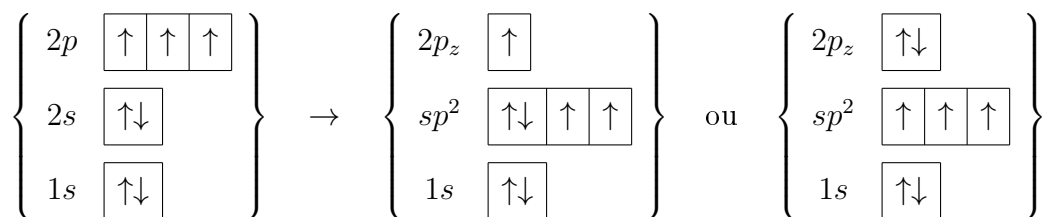
6.1 Introduction

Nous étudierons dans ce chapitre les composés comportant des atomes d'azote, d'oxygène ou d'halogènes, ainsi que des groupements méthyles.

6.2 Système π des hétéroatomes

6.2.1 Azote

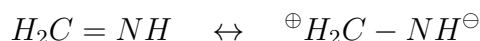
L'azote a pour configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^3$. Dans la méthode de Hückel on considère que l'azote est hybridé sp^2 , avec deux possibilités selon que l'orbitale p_z non hybridée contient un ou deux électrons.



• **Composés de type « imine » ou « pyridine »**

Ils correspondent au premier cas d'hybridation. Deux orbitales hybrides sp^2 forment deux liaisons σ situées dans le plan de la molécule et faisant entre elles un angle voisin de 120° . La troisième orbitale hybride contient un doublet libre qui ne peut pas se délocaliser. L'orbitale p_z non hybridée contient 1 électron qui peut former une liaison π , p. ex. avec un carbone sp^2

Exemple : méthylène-imine (fig. 9)

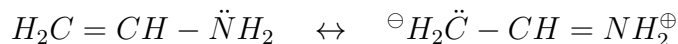


Dans ces composés, l'azote fournit 1 électron au système π .

• **Composés de type « énamine », « aniline » ou « pyrrole »**

Ils correspondent au deuxième cas d'hybridation. Les orbitales hybrides sp^2 forment trois liaisons σ situées dans le plan de la molécule et faisant entre elles des angles voisins de 120° . L'orbitale p_z non hybridée contient un doublet libre qui peut se conjuguer avec une liaison π .

Exemple : énamine



Dans ces composés, l'azote fournit 2 électrons au système π .

Note : L'hypothèse d'une hybridation sp^2 est approximative. Par exemple dans l'aniline, le groupement amino n'est pas tout à fait plan. L'hybridation est intermédiaire entre sp^2 et sp^3 .

6.2.2 Oxygène

L'oxygène a pour configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^4$.

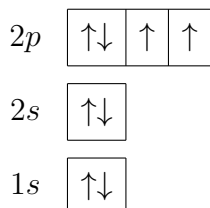


Fig. 9. Structure de la méthylène-imine

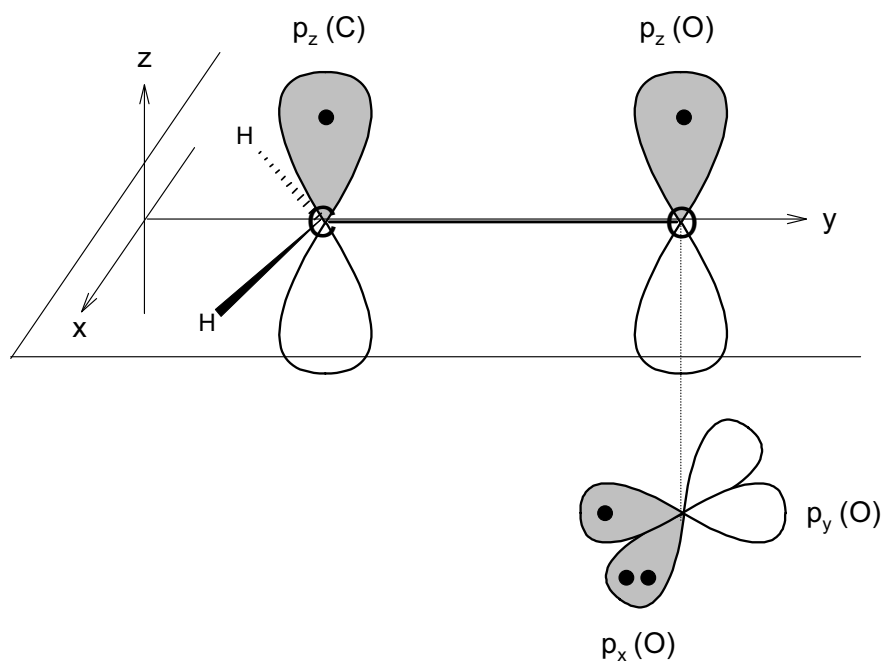
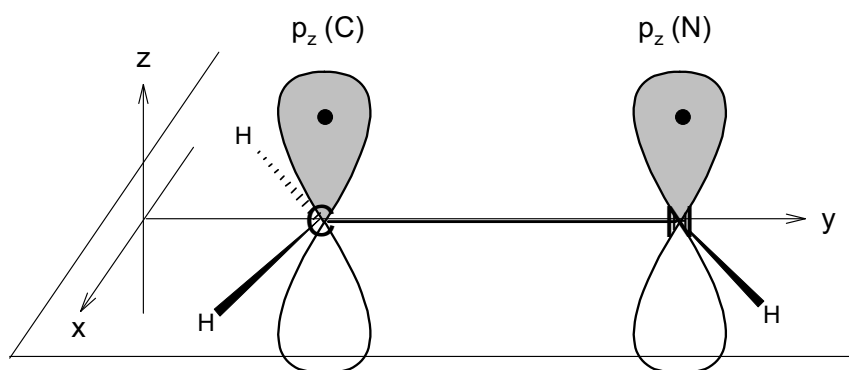


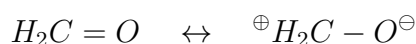
Fig. 10. Structure du méthanal

• **Composés carbonylés**

On admet que l'oxygène n'est pas hybridé dans les composés carbonylés. On a donc une orbitale p_x contenant un doublet libre, une orbitale p_y qui forme une liaison σ et une orbitale p_z qui forme une liaison π en fournissant un électron.

Le deuxième doublet libre de l'oxygène est situé dans l'orbitale $2s$, d'énergie plus faible que l'orbitale $2p$. Il est donc moins réactif.

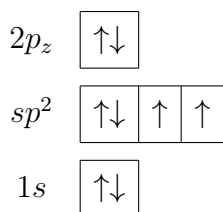
Exemple : méthanal (fig. 10)



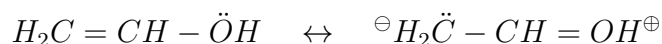
L'oxygène fournit 1 électron au système π .

• **Composés de type « énols » ou « phénols »**

Dans ces composés l'oxygène est hybridé sp^2 . L'orbitale p_z contient un doublet libre pouvant se conjuguer avec une liaison π .



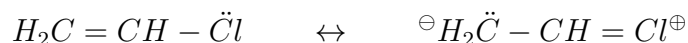
Exemple : énol



L'oxygène fournit 2 électrons au système π .

6.2.3 Halogènes

Les halogènes ont pour configuration électronique ns^2np^5 (où n est le nombre quantique principal). Il n'y a pas d'hybridation. L'orbitale p_y contient un électron servant à former la liaison σ . L'orbitale p_z contient un doublet libre qui peut se conjuguer avec une liaison π .



Chaque atome d'halogène fournit donc deux électrons au système π

6.2.4 Groupe méthyle

Le groupement méthyle est considéré comme un atome unique pouvant se conjuguer au système π en apportant deux électrons. Ce phénomène (qui correspond à l'*hyperconjugaison* des organiciens) traduit le fait que l'une des orbitales *moléculaires* du groupement CH_3 possède la symétrie d'une orbitale p .



De plus, dans la méthode de Hückel, tout groupement alkyle est assimilé à un méthyle.

6.3 Paramètres α et β de Hückel

On définit pour chaque atome X un paramètre α (intégrale coulombienne) qui représente l'énergie d'un électron dans l'orbitale p de l'atome.

De même, pour chaque liaison C-X on définit un paramètre β (intégrale de résonance) qui représente la stabilisation de l'orbitale moléculaire par rapport à l'orbitale atomique.

En pratique, on utilise les variables réduites :

$$\alpha' = \frac{\alpha - \alpha_C}{\beta_{CC}} \quad \beta' = \frac{\beta}{\beta_{CC}}$$

(α' représente donc la valeur propre associée à α)

Le tableau suivant donne les valeurs de α' et β' pour les principaux atomes, selon le nombre n d'électrons fourni par l'atome au système π

X	C	$-\ddot{N}$	$=N$	$-\ddot{O}$	$=O$	F	Cl	Br	Me
α'	0	1,5	0,5	2	1	3	2	1	2
β'_{CX}	1	0,8	1	0,8	1	0,7	0,4	0,3	0,7
n	1	2	1	2	1	2	2	2	2

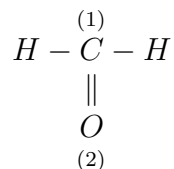
On constate que α' augmente avec l'électronégativité (EN) de l'élément.

EN \rightarrow					
C	N	O	F	Cl	\uparrow EN
			Br		

De même, β' augmente avec la force de la liaison entre les deux atomes.

6.4 Exemple : méthanal (formaldéhyde)

6.4.1 Structure du méthanal



La structure du méthanal est représentée sur la fig. 10.

L'interaction des orbitales p_z du carbone et de l'oxygène donne naissance à deux orbitales moléculaires π et π^* .

6.4.2 Valeurs propres

Les valeurs propres peuvent être calculées par les méthodes du calcul matriciel (voir section 7). On obtient :

$$\lambda_1 \approx 1,618 \quad ; \quad \lambda_2 \approx -0,618$$

Le diagramme des niveaux d'énergie (fig. 11) montre les deux OM ainsi que les OA p du carbone et de l'oxygène. Les OA de l'oxygène se situent à la valeur $\alpha'_O = 1$ sur l'échelle des valeurs propres, donc à la valeur $\alpha_C + \beta_{CC}$ sur l'échelle des énergies.

6.4.3 Orbitales moléculaires

Les coefficients des OM peuvent également se calculer par les méthodes du calcul matriciel. On obtient :

$$\Psi_1 = 0,526\phi_1 + 0,851\phi_2 \quad ; \quad \Psi_2 = 0,851\phi_1 - 0,526\phi_2$$

Les OM sont représentées de manière approchée sur la figure 12. La taille de chaque OA est proportionnelle à son coefficient dans l'OM considérée. La couleur indique le signe.

Fig. 11. Niveaux d'énergie du méthanal

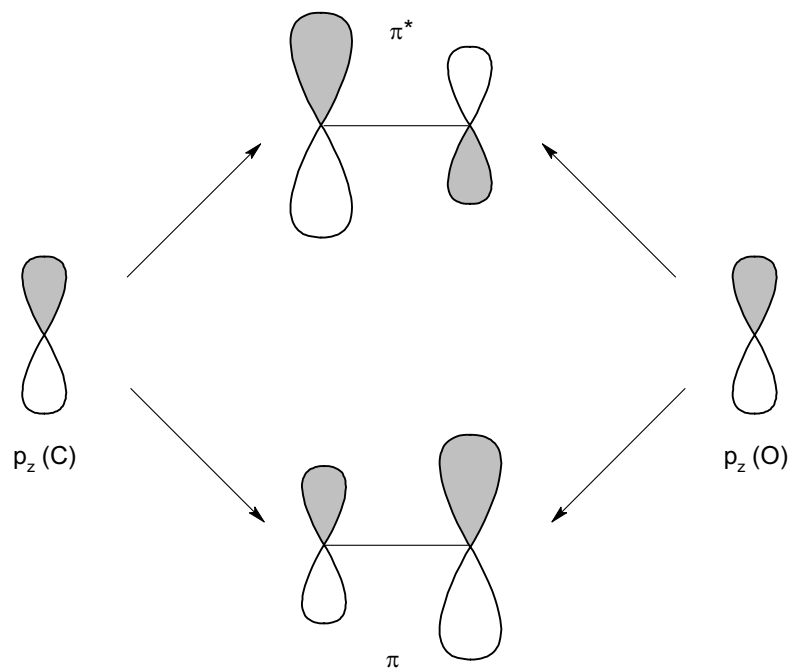
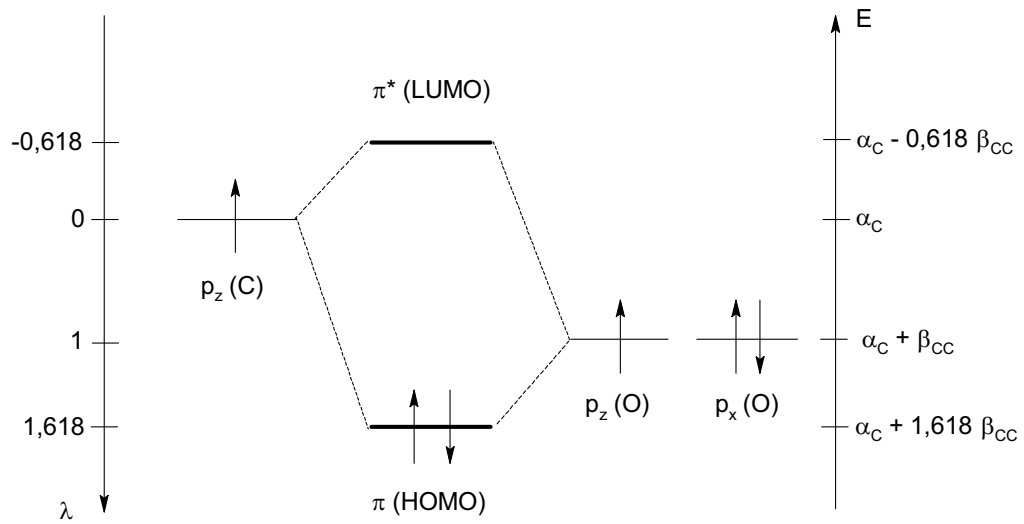


Fig. 12. Orbitales moléculaires du méthanal

6.4.4 Indice de liaison π

$$p_{12} = 2 \times 0,526 \times 0,851 = 0,90$$

Le caractère de double liaison n'est pas total. En termes de formes limites, cela correspond à la contribution de la forme ${}^{\oplus}H_2C - O^{\ominus}$

6.4.5 Charges nettes

$$q_1 = 1 - 2 \times 0,526^2 = 0,45$$

$$q_2 = 1 - 2 \times 0,851^2 = -0,45$$

La molécule est polaire, en accord avec la plus grande électronégativité de l'oxygène. En termes de formes limites, on retrouve la contribution de la forme polaire ${}^{\oplus}H_2C - O^{\ominus}$

7 Méthode de Hückel : Aspects mathématiques

7.1 Rappels de mécanique quantique

7.1.1 Fonctions d'onde

A tout système physique est associé un ensemble $\{\phi_i\}$ de fonctions d'onde. Cet ensemble a une structure d'espace vectoriel défini sur le corps des nombres complexes.

7.1.2 Produit scalaire de deux fonctions d'onde

Le produit scalaire de deux fonctions d'onde ϕ_i et ϕ_j est défini par :

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \int_{\Delta} \phi_i^* \phi_j d\tau$$

où ϕ_i^* désigne la conjuguée complexe de ϕ_i et $d\tau$ l'élément de volume. Le symbole Δ indique que l'intégrale est prise dans tout l'espace.

Application : Si ϕ_i et ϕ_j sont des orbitales atomiques (OA) :

1. $\langle \phi_i | \phi_i \rangle$ représente la probabilité de présence de l'électron dans toute l'orbitale :

$$\langle \phi_i | \phi_i \rangle = \int_{\Delta} \phi_i^* \phi_i d\tau = 1$$

(condition de normalisation)

Note : Si ϕ_i est à valeur réelle, $\phi_i^* = \phi_i$ et $\langle \phi_i | \phi_i \rangle = \int_{\Delta} \phi_i^2 d\tau$

2. $\langle \phi_i | \phi_j \rangle$ représente la probabilité de présence de l'électron dans la partie commune aux deux orbitales, c'est-à-dire le *recouvrement* des orbitales.

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \int_{\Delta} \phi_i^* \phi_j d\tau = S_{ij}$$

Pour cette raison, l'intégrale S_{ij} est appelée *intégrale de recouvrement*.

7.1.3 Bases orthonormées

Un sous-ensemble $\{\phi_i\}$ de fonctions d'onde constitue une *base orthonormée* de l'espace vectoriel si :

1. Toute fonction d'onde Ψ de l'espace vectoriel peut s'exprimer comme combinaison linéaire des fonctions ϕ_i :

$$\Psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + \dots + c_n \phi_n$$

soit, sous forme vectorielle :

$$\Psi = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \dots \\ c_n \end{pmatrix}$$

Application : les ϕ_i sont les orbitales atomiques (OA) et Ψ une orbitale moléculaire (OM). Les OM s'expriment donc comme *combinaisons linéaires d'orbitales atomiques* (CLOA).

2. $\langle \phi_i | \phi_i \rangle = 1 \quad \forall i$ (fonctions normées)
3. $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = 0 \quad \forall i, j$ (fonctions orthogonales)

La condition de normalisation de l'orbitale moléculaire Ψ s'écrit alors :

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = (c_1 \ c_2 \ \dots \ c_n) \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \dots \\ c_n \end{pmatrix} = c_1^2 + c_2^2 + \dots + c_n^2 = 1$$

7.1.4 Opérateurs

A toute grandeur physique est associé un *opérateur*. Un opérateur \mathcal{A} agit sur une fonction ϕ pour la transformer en une autre fonction notée $\mathcal{A}\phi$

7.1.5 Valeurs propres et fonctions propres d'un opérateur

Une fonction ϕ est dite *fonction propre* de l'opérateur \mathcal{A} si :

$$\mathcal{A}\phi = \lambda\phi$$

où λ est une constante appelée *valeur propre* associée à la fonction ϕ .

Application : Selon l'équation de Schrödinger, les orbitales moléculaires Ψ sont les fonctions propres de l'opérateur hamiltonien \mathcal{H} , les valeurs propres correspondantes étant les énergies E de ces OM :

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi$$

7.1.6 Matrice associée à un opérateur

Dans une base orthonormée de fonctions $\{\phi_i\}$, à l'opérateur \mathcal{A} on associe une matrice :

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \cdots & A_{1n} \\ A_{21} & A_{22} & \cdots & A_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ A_{n1} & A_{n2} & \cdots & A_{nn} \end{pmatrix}$$

telle que la colonne j de la matrice représente le vecteur $\mathcal{A}\phi_j$

Considérons le produit scalaire de ϕ_i par $\mathcal{A}\phi_j$, noté $\langle\phi_i|\mathcal{A}|\phi_j\rangle$:

$$\langle\phi_i|\mathcal{A}|\phi_j\rangle = \int_{\Delta} \phi_i^* \mathcal{A}\phi_j d\tau$$

Il vient :

$$\langle\phi_i|\mathcal{A}|\phi_j\rangle = (0 \ 0 \ \cdots \ 1 \ \cdots \ 0) \begin{pmatrix} A_{1j} \\ A_{2j} \\ \cdots \\ A_{ij} \\ \cdots \\ A_{nj} \end{pmatrix} = A_{ij}$$

On a donc :

$$A_{ij} = \int_{\Delta} \phi_i^* \mathcal{A}\phi_j d\tau$$

Cette formule permet de calculer les éléments de matrice A_{ij} . On en déduit les valeurs et vecteurs propres de la matrice \mathbf{A} :

- les valeurs propres de \mathbf{A} sont celles de l'opérateur associé \mathcal{A} ;
- les vecteurs propres de \mathbf{A} sont les coefficients des fonctions propres de l'opérateur \mathcal{A} dans la base orthonormée $\{\phi_i\}$.

7.2 Méthode de Hückel

7.2.1 Choix des orbitales atomiques

Les orbitales atomiques sont les orbitales p qui entrent dans la constitution du système π . Chaque atome (C ou hétéroatome) qui participe à ce système par formation d'une double liaison ou par conjugaison fournit une orbitale p .

Cas particulier : le groupement méthyle est considéré comme un atome unique pouvant se conjuguer au système π (hyperconjugaison).

A partir de n orbitales atomiques p , on obtient n orbitales moléculaires π sur lesquelles on répartit les électrons, à raison de 2 électrons (de spins opposés) par orbitale. On obtient ainsi le diagramme des niveaux d'énergie.

7.2.2 Calcul des orbitales moléculaires

On néglige le recouvrement des orbitales p . Cette approximation permet de considérer l'ensemble des OA comme une base orthonormée.

Dans cette base, l'équation de Schrödinger s'écrit sous forme matricielle :

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi$$

Dans la méthode de Hückel, les éléments de la matrice hamiltonienne \mathbf{H} sont considérés comme des constantes qui ne dépendent que de la nature des atomes considérés.

On pose :

$$H_{ii} = \int_{\Delta} \phi_i^* \mathcal{H} \phi_i d\tau = \alpha$$
$$H_{ij} = \int_{\Delta} \phi_i^* \mathcal{H} \phi_j d\tau = \begin{cases} \beta & \text{si les atomes } i \text{ et } j \text{ sont liés} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

α est l'*intégrale coulombienne* (< 0). Elle représente l'énergie d'un électron dans une orbitale atomique p . Elle ne dépend que de l'atome i . Sa valeur diminue lorsque l'électronégativité de l'élément augmente.

β est l'*intégrale de résonance* (< 0). Elle représente l'énergie d'interaction entre les orbitales p des atomes i et j .

Note : La matrice \mathbf{H} est symétrique ($H_{ij} = H_{ji}$).

En pratique, on utilise les variables réduites :

$$\alpha' = \frac{\alpha - \alpha_C}{\beta_{CC}} \quad ; \quad \beta' = \frac{\beta}{\beta_{CC}}$$

Ceci revient à placer l'origine en α_C et à prendre pour unité $|\beta_{CC}|$.

α' augmente donc avec l'électronégativité de l'élément. De même, β' augmente avec la force de la liaison entre les deux atomes (voir tableau p. 20)

On forme la matrice hamiltonienne réduite \mathbf{H}' à partir des valeurs de α' et β' puis on calcule les valeurs propres et les vecteurs propres de cette matrice.

7.2.3 Exemple : méthanal

$$\begin{array}{c} H - C - H \\ \parallel \\ O \\ (2) \end{array}$$

$$\mathbf{H}' = \begin{pmatrix} \alpha'_C & \beta'_{CO} \\ \beta'_{CO} & \alpha'_O \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$$

L'équation de Schrödinger devient :

$$\mathbf{H}'\Psi = \lambda\Psi$$

Posons, dans la base orthonormée $\{\phi_1, \phi_2\}$ des OA :

$$\Psi = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

On obtient :

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

soit :

$$\begin{pmatrix} -\lambda & 1 \\ 1 & 1 - \lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Ce système admet des solutions non nulles si :

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

D'où les deux valeurs propres :

$$\lambda_1 = \frac{1 + \sqrt{5}}{2} \approx 1,618 \quad \lambda_2 = \frac{1 - \sqrt{5}}{2} \approx -0,618$$

Pour calculer les vecteurs propres, le système étant indéterminé, on pose p. ex. $c_1 = 1$ et on remplace λ par sa valeur dans l'une des 2 équations, ce qui permet de déterminer c_2 . Il faut ensuite diviser par la norme du vecteur pour avoir une orbitale moléculaire normée.

- Orbitale liante ($\lambda = \lambda_1$)

$$-\lambda_1 + c_2 = 0 \Rightarrow c_2 = \lambda_1 \Rightarrow \Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{1 + \lambda_1^2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \lambda_1 \end{pmatrix} \approx \begin{pmatrix} 0,526 \\ 0,851 \end{pmatrix}$$

- Orbitale antiliante ($\lambda = \lambda_2$)

$$-\lambda_2 + c_2 = 0 \Rightarrow c_2 = \lambda_2 \Rightarrow \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{1 + \lambda_2^2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \lambda_2 \end{pmatrix} \approx \begin{pmatrix} 0,851 \\ -0,526 \end{pmatrix}$$

d'où l'expression des OM :

$$\Psi_1 = 0,526\phi_1 + 0,851\phi_2$$

$$\Psi_2 = 0,851\phi_1 - 0,526\phi_2$$

8 Réactivité chimique

8.1 Introduction

Le concept de réactivité chimique recouvre deux notions :

1. La **réactivité thermodynamique** : quelle sera la composition du système à l'équilibre ?

Il faut déterminer la constante d'équilibre K , qui dépend de la différence d'enthalpie libre ΔG^0 entre les réactifs et les produits :

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right)$$

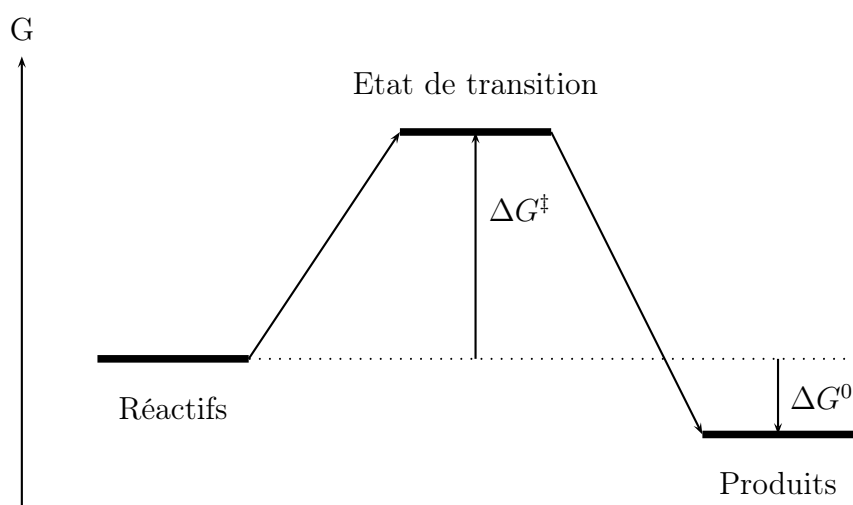
2. La **réactivité cinétique** : à quelle vitesse l'équilibre sera-t-il atteint ?

Il faut déterminer la constante de vitesse k , qui dépend de l'enthalpie libre d'activation ΔG^\ddagger :

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$$

où k_B désigne la constante de Boltzmann ($k_B = R/N_A$ où N_A est le nombre d'Avogadro) et h la constante de Planck.

ΔG^\ddagger correspond à la différence d'enthalpie libre entre l'état de transition et les réactifs. Plus cette valeur est élevée, plus la réaction est lente.



En pratique, le traitement de ces problèmes par la modélisation moléculaire rencontre un certain nombre de difficultés :

1. L'énergie calculée correspond à l'énergie interne U , et non à l'enthalpie libre G .
2. L'influence du solvant est le plus souvent ignorée.
3. La structure de l'état de transition n'est pas toujours connue.

Certains programmes permettent de proposer une structure pour l'état de transition, connaissant celles des réactifs et des produits. Dans la pratique, on se contente souvent d'approcher cette structure par celle des réactifs ou d'un intermédiaire réactionnel.

8.2 Approximation des orbitales frontières

Cette approximation, introduite par Fukui, est basée sur les hypothèses suivantes :

1. L'état de transition est modélisé par un complexe formé par les réactifs.

2. La formation du complexe est représentée par un échange d'électrons entre :
 - HOMO du donneur (nucléophile)
 - LUMO de l'accepteur (électrophile)
3. La réaction la plus probable est celle qui correspond à la plus faible différence d'énergie entre HOMO et LUMO.
4. Les orbitales HOMO et LUMO interagissent par leurs lobes de même signe.
5. Les atomes les plus réactifs dans une molécule sont ceux qui possèdent les plus forts coefficients (en valeur absolue) pour l'OM concernée.

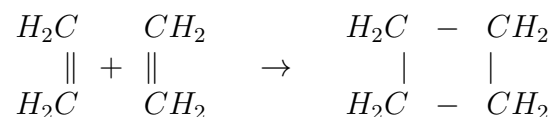
Cette approximation a deux inconvénients :

1. On néglige l'influence des charges électriques. Dans certains cas, cette influence peut contrebalancer celle des OM.
2. On néglige l'influence des OM autres que HOMO et LUMO. Or la participation de ces OM peut être importante si la molécule est volumineuse, car alors les niveaux d'énergie tendent à se rapprocher.

8.3 Exemples

8.3.1 Dimérisation de l'éthylène

La dimérisation de l'éthylène en cyclobutane :



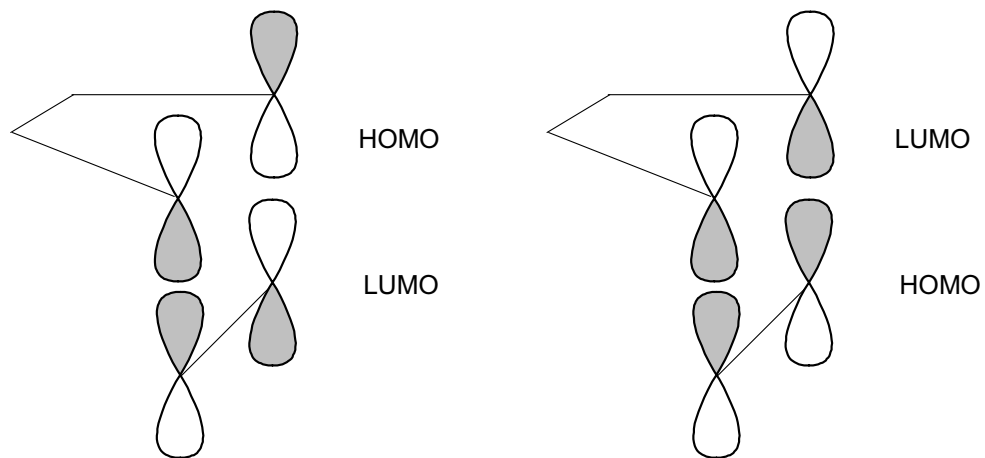
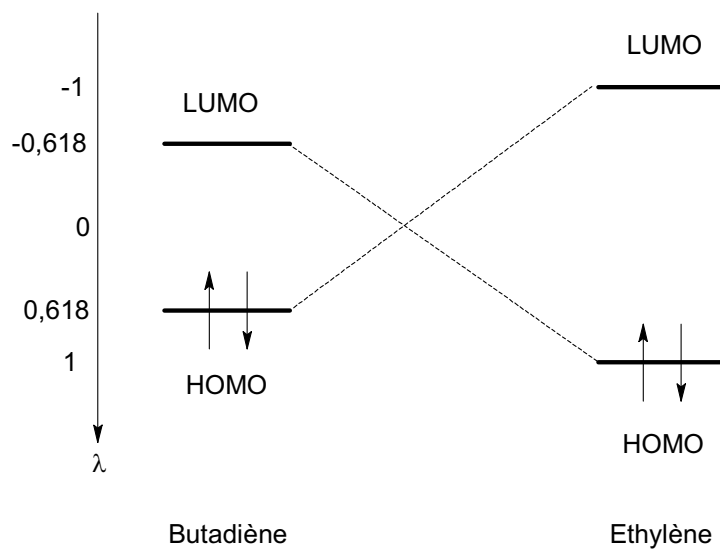
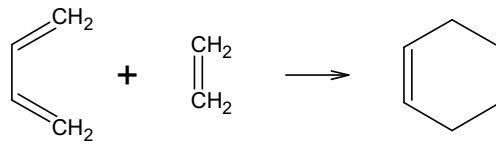
est défavorisée dans les conditions habituelles.

En effet, les signes des orbitales HOMO et LUMO de l'éthylène ne se correspondent pas (fig. 2).

8.3.2 Réaction de Diels-Alder

C'est la réaction entre un diène et un philodiène. L'exemple typique est la réaction entre le butadiène et l'éthylène (fig. 13).

Fig. 13. Réaction de Diels-Alder



D'après le diagramme des niveaux d'énergie chaque composé peut jouer le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons. En effet la différence d'énergie entre HOMO et LUMO est la même dans les deux cas, les niveaux étant symétriques par rapport à la valeur propre 0.

En utilisant les coefficients des OM obtenus précédemment (paragraphe 3.2 et 4.3) on constate que :

- les carbones 1 et 4 du butadiène sont les plus réactifs ; en effet ils ont les plus forts coefficients en valeur absolue aussi bien pour HOMO que pour LUMO.
- quels que soient le donneur et l'accepteur les signes des coefficients se correspondent : la réaction est donc possible.

8.3.3 Substitution électrophile aromatique

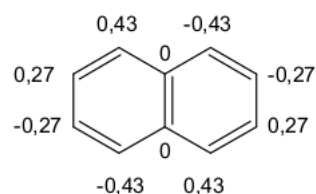
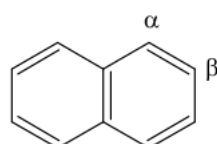
Le réactif électrophile est presque toujours un cation. La réaction met en jeu un intermédiaire réactionnel appelé « complexe σ ».

L'approximation des orbitales frontières conduit aux conclusions suivantes :

- Pour un réactif électrophile donné, la réaction est d'autant plus facile que l'orbitale HOMO du composé aromatique possède une énergie élevée.
- Le site préférentiel de substitution sur le cycle aromatique est l'atome qui possède le plus fort coefficient (en valeur absolue) pour l'orbitale HOMO.

Exemple : substitution du naphthalène

Le calcul des coefficients de l'orbitale HOMO du naphthalène suggère que la substitution électrophile se fera préférentiellement sur la position α . L'expérience confirme ce résultat.



Coef. de l'orbitale HOMO

L'approximation des orbitales frontières peut être mise en défaut dans les cas suivants :

- Si l'enthalpie libre d'activation ΔG_1^\ddagger est importante (électrophile peu réactif), la structure de l'état de transition est mal décrite par celle des réactifs ; il vaut mieux dans ce cas approcher la structure de l'état de transition par celle du complexe σ
- Si les charges atomiques sur la molécule aromatique sont importantes, elles peuvent contrecarrer l'effet des OM, d'autant plus que l'électrophile est chargé.
- Si le composé aromatique est volumineux, des OM situées en-dessous de HOMO peuvent participer à la réaction.

9 Mécanique moléculaire

9.1 Introduction

La **mécanique moléculaire** a pour but de calculer l'énergie potentielle d'une molécule (ou d'un système de molécules) en fonction des coordonnées des atomes :

$$E_p = f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$$

où \vec{r}_i représente le vecteur position de l'atome i .

La mécanique moléculaire utilise les approximations suivantes :

- chaque atome constitue une particule ;
- l'atome est considéré comme une sphère rigide ayant un rayon et une charge déterminés ;
- les énergies sont calculées par des formules dérivées de la mécanique classique.

9.2 Les énergies en mécanique moléculaire

Les principales formes d'énergies prises en compte par la mécanique moléculaire sont liées aux phénomènes suivants (fig. 17-18) :

- vibrations des liaisons ;
- torsions (rotation autour des liaisons, voir fig. 18 dans le cas de l'éthane) ;
- interactions électrostatiques ;
- interactions de Van der Waals.

Fig. 17. Energies dans la molécule d'éthane

- 1a. Vibrations de valence
- 1b. Vibrations de déformation
- 2. Torsions
- 3. Interactions entre atomes non liés
(Van der Waals et électrostatiques)

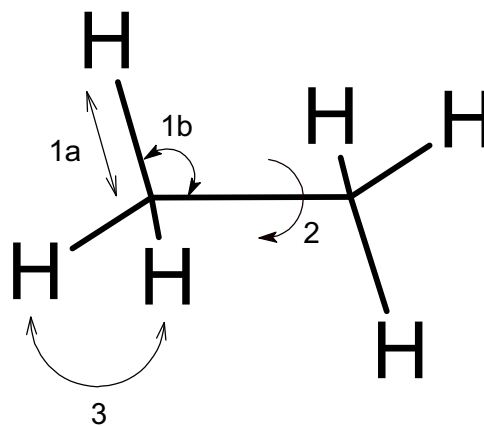
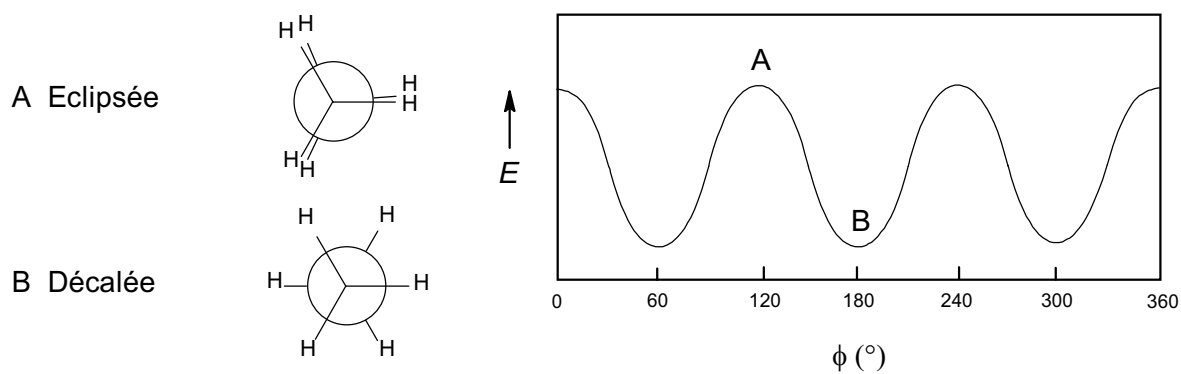


Fig. 18. Conformations de l'éthane



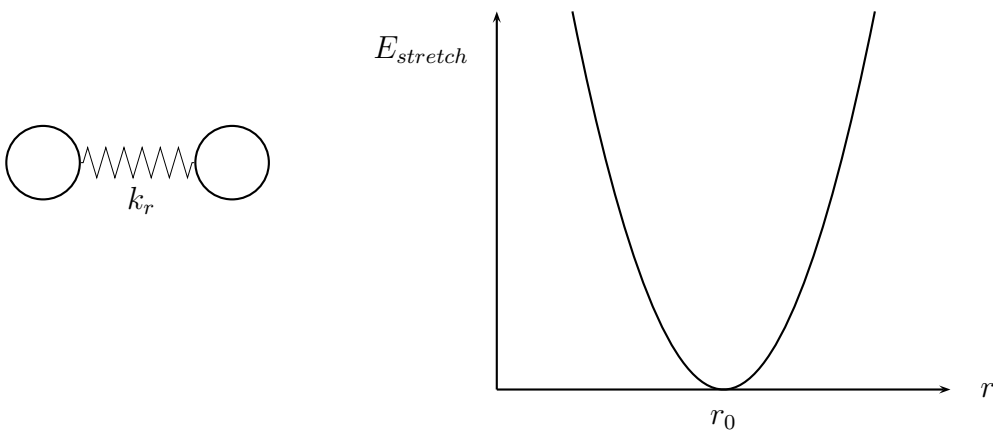
9.2.1 Vibrations de valence (*stretching*)

a) Approximation de l'oscillateur harmonique

La liaison est assimilée à un ressort de constante k_r . L'énergie potentielle s'exprime en fonction de la longueur r de la liaison :

$$E_{\text{stretch}} = \frac{1}{2}k_r(r - r_0)^2$$

où r_0 désigne la longueur de la liaison à l'équilibre.



Le terme *harmonique* veut dire que la force de rappel est proportionnelle à l'allongement :

$$f = k_r(r - r_0)$$

La fréquence de l'oscillateur est donnée par :

$$\nu_{\text{osc}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_r}{\mu}}$$

où $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ est la masse réduite, m_1 et m_2 désignant les masses des 2 atomes.

En fait l'énergie est quantifiée :

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_{\text{osc}}$$

où h désigne la constante de Planck et v le nombre quantique de vibration qui peut prendre les valeurs 0, 1, 2 ...

D'après cette formule, les niveaux de vibration sont équidistants (fig. 19). De plus, l'énergie de l'état fondamental n'est pas nulle : $E_0 = \frac{1}{2}h\nu_{\text{osc}}$

b) Approximation de Morse

L'approximation harmonique ne convient qu'aux faibles énergies. Pour les énergies supérieures il faut tenir compte des faits suivants :

1. la molécule est peu compressible : pour $r < r_0$ l'énergie augmente plus vite que dans l'approximation harmonique ;
2. la molécule n'est pas indéfiniment extensible : pour une certaine énergie D_0 il y a dissociation de la liaison ($r \rightarrow \infty$) : la courbe doit présenter une asymptote horizontale.

L'approximation de Morse tient compte de ces impératifs au moyen de la fonction :

$$E_{\text{stretch}} = D_e \left[1 - e^{-a(r-r_0)} \right]^2$$

L'énergie du niveau v devient :

$$E_v = \left[\left(v + \frac{1}{2} \right) - \chi_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right] h\nu_{\text{osc}} \quad (1)$$

où χ_e est le *facteur d'anharmonicité*.

Lorsque v augmente, les niveaux calculés par l'approximation de Morse sont de plus en plus bas par rapport à ceux donnés par l'approximation de l'oscillateur harmonique (fig. 19). De ce fait, les niveaux tendent à se rapprocher.

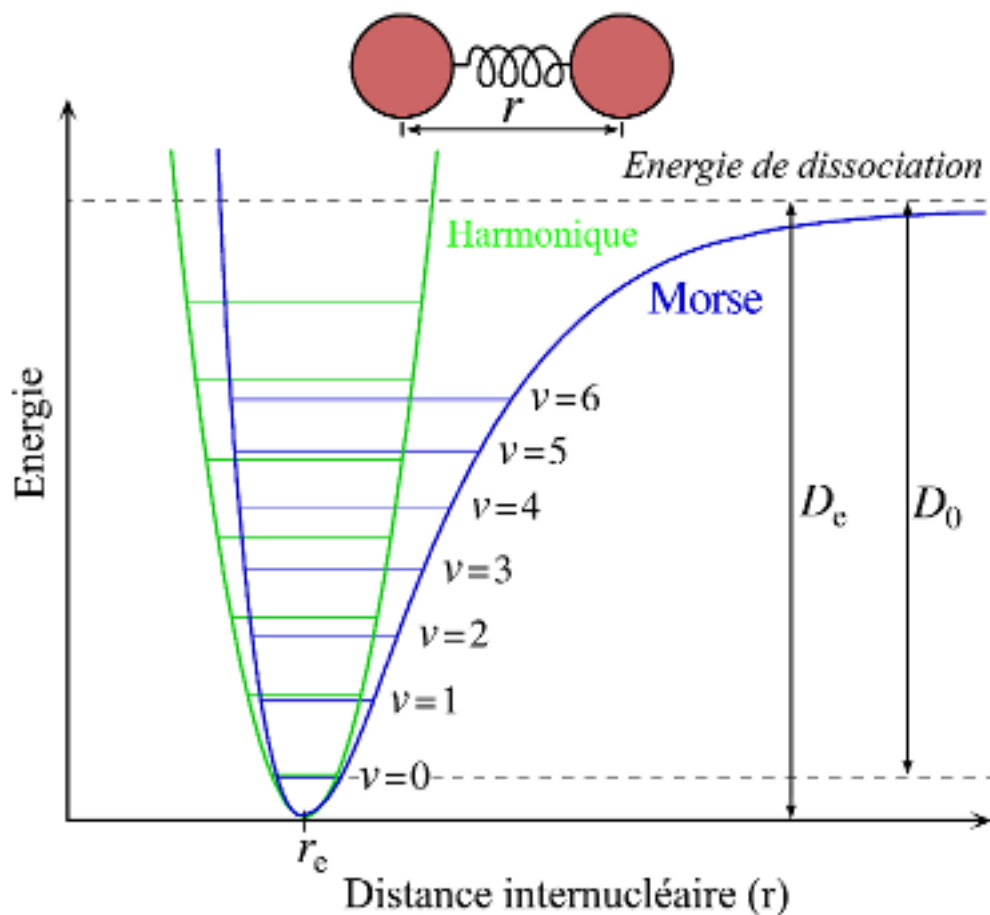


Fig. 19 : Courbe de Morse

(Source : http://fr.wikipedia.org/wiki/Potentiel_de_Morse)

● **Exemple 1 : vibration de la molécule HCl**

1. La molécule HCl a une constante de force $k_r = 516 \text{ N m}^{-1}$. Calculer la masse réduite, la fréquence de vibration, le nombre d'onde et la longueur d'onde correspondante ($H=1$, $Cl=35$, $c = 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$).
2. L'énergie D_e est égale à 5,33 eV. Calculer l'énergie du premier niveau de vibration, puis l'énergie de dissociation de la molécule.

(D'après réf. 6)

Réponses :

1. Calculons la masse réduite :

$$\mu = \frac{35 \times 1}{35 + 1} = 0,972 \text{ g/mol, soit } 1,6 \times 10^{-27} \text{ kg pour 1 molecule}$$

On en déduit la fréquence de l'oscillateur :

$$\nu_{\text{osc}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_r}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{516}{1,6 \times 10^{-27}}} \approx 9 \times 10^{13} \text{ Hz}$$

puis le nombre d'onde et la longueur d'onde :

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{9 \times 10^{13}}{3 \times 10^8} = 3 \times 10^5 \text{ m}^{-1} = 3000 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{1}{\bar{\nu}} = 3,33 \times 10^{-6} \text{ m} = 3,33 \text{ }\mu\text{m}$$

2. Calculons l'énergie du premier niveau de vibration ($v = 0$) :

$$E_0 = \frac{1}{2} h \nu_{\text{osc}} = \frac{1}{2} \times 6,63 \times 10^{-34} \times 9 \times 10^{13} \approx 3 \times 10^{-20} \text{ J} \approx 0,19 \text{ eV}$$

d'où l'énergie de dissociation :

$$D_0 = D_e - E_0 = 5,33 - 0,19 = 5,14 \text{ eV}$$

● Exemple 2 : vibration de la molécule CO

1. Le monoxyde de carbone (CO) présente deux transitions dans l'infrarouge : l'une à 2143 cm^{-1} , l'autre à 4260 cm^{-1} . La masse d'un atome de carbone ^{12}C est $m_C = 1,993 \times 10^{-26} \text{ kg}$ et celle d'un atome d'oxygène ^{16}O est $m_O = 2,656 \times 10^{-26} \text{ kg}$.

A laquelle des deux transitions observées correspond la transition fondamentale, et à quoi correspond l'autre ?

2. Calculer la constante d'anharmonicité χ_e ainsi que la fréquence ν_{osc} de l'oscillateur.

3. Calculer la constante de force de la liaison C=O

(D'après réf. 3)

Réponses :

- Transition ($v = 0$) \rightarrow ($v = 1$) : $\bar{\nu}_1 = 2143 \text{ cm}^{-1}$ (fondamentale)
Transition ($v = 0$) \rightarrow ($v = 2$) : $\bar{\nu}_2 = 4260 \text{ cm}^{-1}$ (harmonique)

2. Calculons l'énergie des 3 premiers niveaux de vibration selon l'éq. (1) :

$$E_0 = \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{4}\chi_e\right) h\nu_{\text{osc}} ; E_1 = \left(\frac{3}{2} - \frac{9}{4}\chi_e\right) h\nu_{\text{osc}} ; E_2 = \left(\frac{5}{2} - \frac{25}{4}\chi_e\right) h\nu_{\text{osc}}$$

On en déduit l'énergie des 2 transitions :

$$E_1 - E_0 = (1 - 2\chi_e)h\nu_{\text{osc}} = hc\bar{\nu}_1$$

$$E_2 - E_0 = (2 - 6\chi_e)h\nu_{\text{osc}} = hc\bar{\nu}_2$$

En divisant ces 2 équations membre à membre on obtient une équation à une inconnue χ_e :

$$\frac{1 - 2\chi_e}{2 - 6\chi_e} = \frac{\bar{\nu}_1}{\bar{\nu}_2}$$

dont la solution est :

$$\chi_e = \frac{2\bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_2}{2(3\bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_2)} = \frac{2 \times 2143 - 4260}{2(3 \times 2143 - 4260)} \approx 0,006$$

En reportant dans la première équation on calcule la fréquence de l'oscillateur (avec $\bar{\nu}_1 = 2143 \text{ cm}^{-1} = 2,143 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$) :

$$\nu_{\text{osc}} = \frac{c\bar{\nu}_1}{1 - 2\chi_e} = \frac{3 \times 10^8 \times 2,143 \times 10^5}{1 - 2 \times 0,006} = 6,5 \times 10^{13} \text{ Hz}$$

3. Calculons la masse réduite :

$$\mu = \frac{1,993 \times 10^{-26} \times 2,656 \times 10^{-26}}{(1,993 + 2,656) \times 10^{-26}} = 1,139 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

La constante de force s'en déduit d'après la fréquence de l'oscillateur :

$$\nu_{\text{osc}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_r}{\mu}} \Rightarrow k_r = 4\pi^2 \mu \nu_{\text{osc}}^2$$

Soit :

$$k_r = 4\pi^2 \times 1,139 \times 10^{-26} \times (6,5 \times 10^{13})^2 = 1900 \text{ N m}^{-1}$$

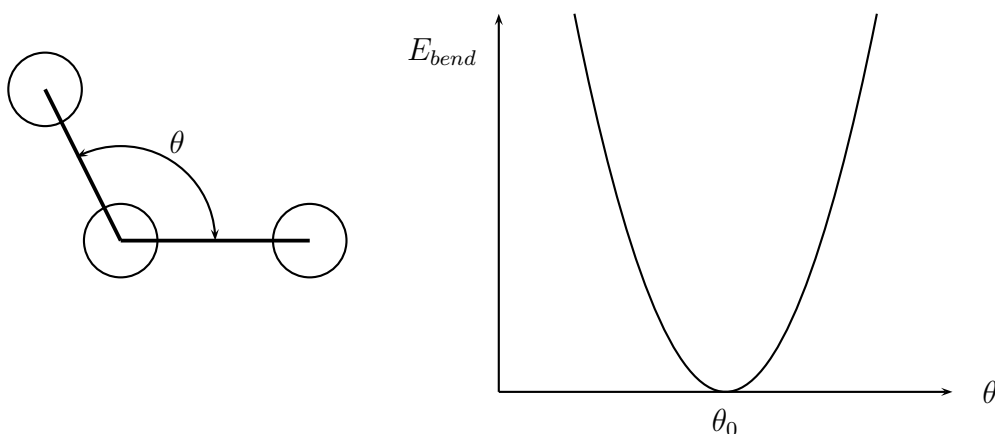
La constante de force est plus importante pour une double liaison (C=O) que pour une liaison simple (H-Cl, voir exemple 1).

9.2.2 Vibrations de déformation (*bending*)

On se limitera au cas de l'approximation harmonique. L'énergie s'exprime en fonction de l'angle θ :

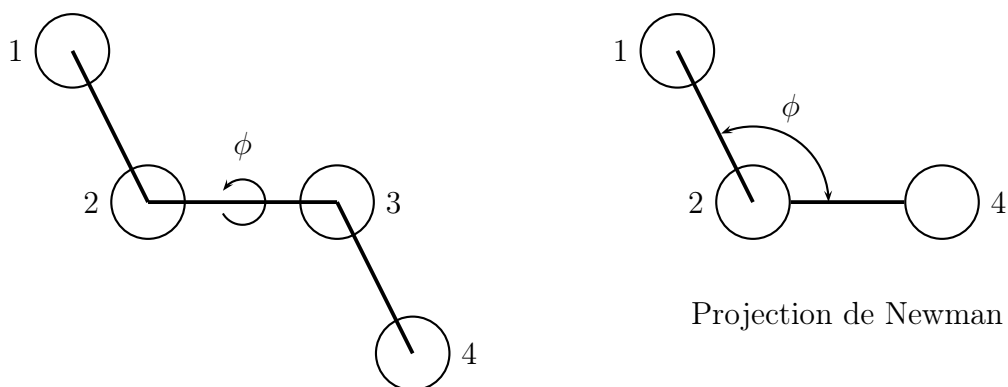
$$E_{bend} = \frac{1}{2}k_{\theta}(\theta - \theta_0)^2$$

où θ_0 désigne la valeur de l'angle à l'équilibre.



9.2.3 Torsions

La torsion correspond à la rotation autour d'une liaison simple. L'énergie potentielle s'exprime en fonction de l'angle de rotation ϕ (angle dièdre).



Exemple : éthane (fig. 18)

L'énergie de la molécule d'éthane est maximale dans la conformation éclipsée *A* (la répulsion entre les atomes d'hydrogène est maximale); elle est minimale dans la conformation décalée *B*.

Les minima et maxima se reproduisent tous les 120° ; la variation de l'énergie potentielle en fonction de l'angle de torsion peut donc être représentée par une fonction trigonométrique de période $T = 120 = \frac{2\pi}{3}$, soit $\cos 2\pi \frac{\phi}{T} = \cos 3\phi$, d'où :

$$E_{tors} = V_B + \frac{1}{2}(V_A - V_B)(1 + \cos 3\phi)$$

La différence $V_A - V_B$ correspond à la barrière d'énergie de rotation.

9.2.4 Interactions de Van der Waals et électrostatiques

Ces interactions sont calculées entre atomes non liés.

Les énergies s'expriment en fonction de la distance r entre les atomes :

$$E_{VdW} = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} \qquad E_{elec} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{\epsilon r}$$

où A et B sont des paramètres, q_1 et q_2 les charges atomiques et ϵ la constante diélectrique.

Les charges atomiques doivent être spécifiées à l'avance. Elles peuvent par exemple être calculées par une méthode quantique.

9.2.5 Synthèse : le « champ de forces »

L'ensemble des paramètres nécessaires au calcul de toutes les énergies est appelé « champ de forces ».

Il existe plusieurs champs de force. Certains sont spécifiques d'un type de molécule (protéines...).

9.3 Applications

9.3.1 Optimisation de géométrie

A partir d'une géométrie arbitraire, les programmes de mécanique moléculaire peuvent faire varier les coordonnées atomiques jusqu'à obtenir un minimum d'énergie potentielle.

Il s'agit d'une optimisation locale : la conformation obtenue est voisine de la conformation de départ. On n'obtiendra pas nécessairement le minimum global.

9.3.2 Influence du solvant

On peut modéliser une solution en l'assimilant à une structure périodique dont le motif élémentaire est constitué par une « boîte » contenant 1 molécule de soluté et n molécules de solvant.

La minimisation de l'énergie se fait alors sur le système global.

Ces calculs permettent de comparer la stabilité relative des différentes conformations en solution et en phase gazeuse.

Exemple : Pour simuler une solution aqueuse, on a utilisé une boîte contenant 100 molécules d'eau pour 1 molécule de soluté. Quelle est la concentration molaire de la solution ainsi modélisée ?

Réponse : Il y a 100 molécules d'eau pour 1 molécule de soluté, donc 100 moles d'eau pour 1 mole de soluté, soit 1800 g d'eau (1,8 L) pour 1 mole de soluté. La concentration molaire est donc : $1/1,8 \approx 0,56$ M

9.4 Calcul des fréquences de vibration

Les fréquences de vibration peuvent se déduire de l'énergie potentielle.

Exemple : molécule diatomique :

$$E_p = f(r) = \frac{1}{2}k_r(r - r_0)^2$$

$$\frac{\partial E_p}{\partial r} = k_r(r - r_0) \quad (\text{force})$$

$$\frac{\partial^2 E_p}{\partial r^2} = k_r$$

La constante de force correspond donc à la dérivée seconde de l'énergie.

Pour une molécule polyatomique, on introduit une matrice de dérivées seconde, dite *matrice hessienne*.

Le calcul des valeurs propres de cette matrice fournit les fréquences des vibrations fondamentales.

10 Dynamique moléculaire

10.1 Introduction

La **dynamique moléculaire** a pour but de simuler le mouvement des atomes au cours du temps, à partir de l'énergie potentielle calculée par la mécanique moléculaire. Elle permet donc de calculer l'énergie cinétique.

10.2 Echelle de temps en dynamique moléculaire

Pour définir une échelle de temps, considérons la durée d'une vibration de valence.

D'après la spectroscopie infra-rouge, le nombre d'onde $\bar{\nu}$ est de l'ordre de 1000 cm^{-1} .

On en déduit la longueur d'onde :

$$\lambda = \frac{1}{\bar{\nu}} = 10^{-3} \text{ cm} = 10^{-5} \text{ m}$$

puis la fréquence :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^8}{10^{-5}} = 3 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$$

et enfin la période :

$$T = \frac{1}{\nu} \approx 3,3 \cdot 10^{-14} \text{ s} = 33 \text{ fs}$$

On peut donc prendre une durée totale de quelques ps avec un pas Δt de 1 fs (10^{-15} s).

10.3 Principe du calcul

Le problème de la dynamique moléculaire consiste à calculer la position d'un atome i à l'instant $t + \Delta t$ connaissant sa position à l'instant t :

$$\vec{r}_i(t) \rightarrow \vec{r}_i(t + \Delta t)$$

La méthode consiste à partir de l'énergie E_p calculée par la mécanique moléculaire pour déterminer successivement la force, l'accélération, la vitesse et la position de l'atome i :

$$E_p \rightarrow \vec{F}_i \rightarrow \vec{a}_i \rightarrow \vec{v}_i \rightarrow \vec{r}_i$$

Les étapes du calcul sont les suivantes :

1. Soit $E_p(t)$ l'énergie potentielle du système à l'instant t , fonction des coordonnées $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots)$ des atomes. La force sur l'atome i est donnée par :

$$\vec{F}_i(t) = \frac{\partial E_p}{\partial \vec{r}_i} = \begin{pmatrix} \partial E_p(t)/\partial x_i \\ \partial E_p(t)/\partial y_i \\ \partial E_p(t)/\partial z_i \end{pmatrix}$$

où x_i, y_i, z_i représentent les composantes du vecteur \vec{r}_i .

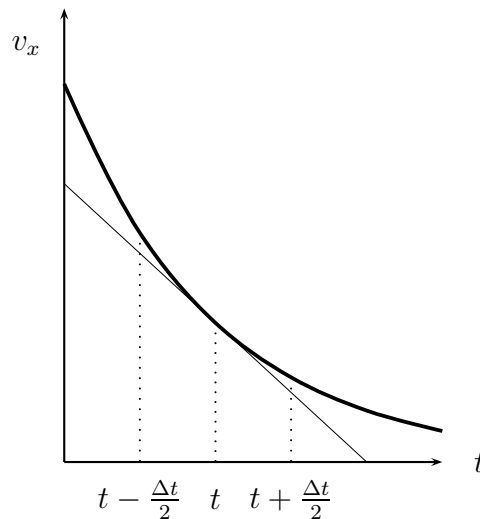
2. On en déduit l'accélération sur l'atome i , de masse m_i :

$$\vec{a}_i(t) = \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i}$$

3. On exprime l'accélération en fonction de la vitesse. Pour cela, on choisit deux instants $t - \frac{\Delta t}{2}$ et $t + \frac{\Delta t}{2}$ de part et d'autre de t :

$$\vec{a}_i(t) = \frac{d\vec{v}_i(t)}{dt} \approx \frac{\vec{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) - \vec{v}_i\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right)}{\Delta t}$$

Le schéma suivant montre le principe du calcul dans le cas de la composante sur x :



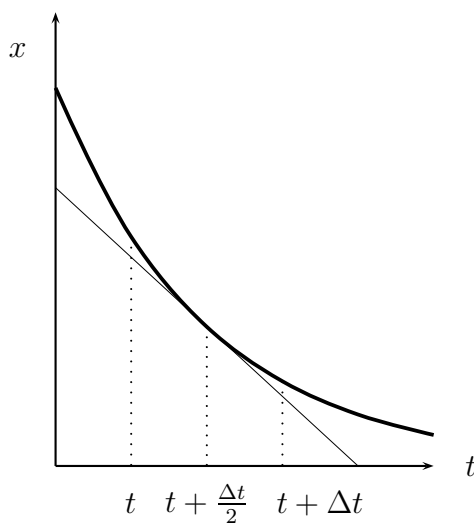
4. On en déduit la vitesse à l'instant $t + \frac{\Delta t}{2}$:

$$\vec{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \approx \vec{v}_i\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \vec{a}_i(t) \cdot \Delta t$$

5. On exprime la vitesse en fonction de la position. Pour cela, on considère les instants t et $t + \Delta t$:

$$\vec{v}_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) = \frac{d\vec{r}_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right)}{dt} \approx \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t)}{\Delta t}$$

Le schéma suivant montre le principe du calcul dans le cas de la composante x :



6. On en déduit la position à l'instant $t + \Delta t$:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) \approx \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) \cdot \Delta t$$

10.4 Exemple : dynamique moléculaire de la molécule d'azote

On donne l'enthalpie de formation de la molécule N_2 pour 2 valeurs de la distance interatomique r :

$r(\text{Å})$	ΔH_f^0 (kcal/mol)
1,1038 = r_0	8,277
1,092	8,593

1. Calculer la constante de force k_r en N/m.

2. Quelle est la force agissant sur chaque atome d'azote lorsque la distance interatomique vaut $1,11 \text{ \AA}$? En déduire l'accélération de l'atome. Comparer à l'accélération de la pesanteur.
3. Le nombre d'onde de la vibration de la molécule N_2 est 2740 cm^{-1} . Quelle est la durée moyenne de la vibration?

Nombre d'Avogadro $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$

Réponses :

1. On peut approcher l'énergie potentielle par la différence des enthalpies de formation :

$$E_p = \frac{\Delta H_2 - \Delta H_1}{N_A} = \frac{1}{2} k_r (r - r_0)^2$$

$$k_r = \frac{2(\Delta H_2 - \Delta H_1)}{N_A (r - r_0)^2} = \frac{2 \times (8,593 - 8,277) \times 10^3 \times 4,184}{6,022 \times 10^{23} \times (1,092 - 1,1038)^2 \times 10^{-20}}$$

$$k_r \approx 3154 \text{ N m}^{-1}$$

La constante de force est plus importante pour la triple liaison $N \equiv N$

2. La force sur l'atome d'azote est donnée par :

$$F = \frac{\partial E_p}{\partial r} = k_r (r - r_0)$$

$$F = 3154 \times (1,11 - 1,1038) \times 10^{-10} = 1,955 \times 10^{-9} \text{ N}$$

La masse de l'atome (masse atomique 14 g/mol) est :

$$m = \frac{14 \times 10^{-3}}{6,023 \times 10^{23}} \approx 2,325 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

On en déduit l'accélération :

$$a = \frac{F}{m} = \frac{1,955 \times 10^{-9}}{2,325 \times 10^{-26}} = 8,41 \times 10^{16} \text{ m s}^{-2}$$

soit environ 10^{16} fois l'accélération de la pesanteur!

3. La fréquence est égale à $c\bar{\nu}$, d'où la période :

$$T = \frac{1}{c\bar{\nu}} = \frac{1}{3 \times 10^8 \times 2,74 \times 10^5} \approx 1,2 \times 10^{-14} \text{ s}$$

soit 12 fs

10.5 Déroulement d'une simulation

Une simulation de dynamique moléculaire comporte en général 3 étapes :

10.5.1 Choix de l'état initial

On part en général d'une conformation optimisée par la mécanique moléculaire.

Au départ, les vitesses des atomes sont nulles (zéro absolu). Il en est de même des forces. En effet, l'énergie étant minimale, on a :

$$\frac{\partial E_p}{\partial \vec{r}_i} = \vec{F}_i = \vec{0}$$

10.5.2 Phase de mise en température

Partant du zéro absolu, la température est augmentée progressivement jusqu'à atteindre la température choisie pour la simulation (p.ex. 10 paliers de 30 K pour une température finale de 300 K, avec une durée de 10 fs par palier).

Les vitesses initiales des atomes sont attribuées au hasard, selon une distribution gaussienne. A chaque palier de température, les vitesses sont recalibrées pour que l'énergie cinétique moyenne soit égale à $\frac{3}{2}RT$

Durant chaque palier, on effectue un certain nombre d'itérations (selon le principe décrit au paragraphe 10.3) afin de recalculer les positions des atomes (avec un pas d'intégration de 1 fs p. ex.). Au cours de cette évolution, une partie de l'énergie cinétique est transformée en énergie potentielle.

10.5.3 Simulation proprement dite.

Le mouvement des atomes est recalculé selon le principe décrit précédemment, jusqu'à ce que le système atteigne l'état d'équilibre (constance des propriétés moyennes).

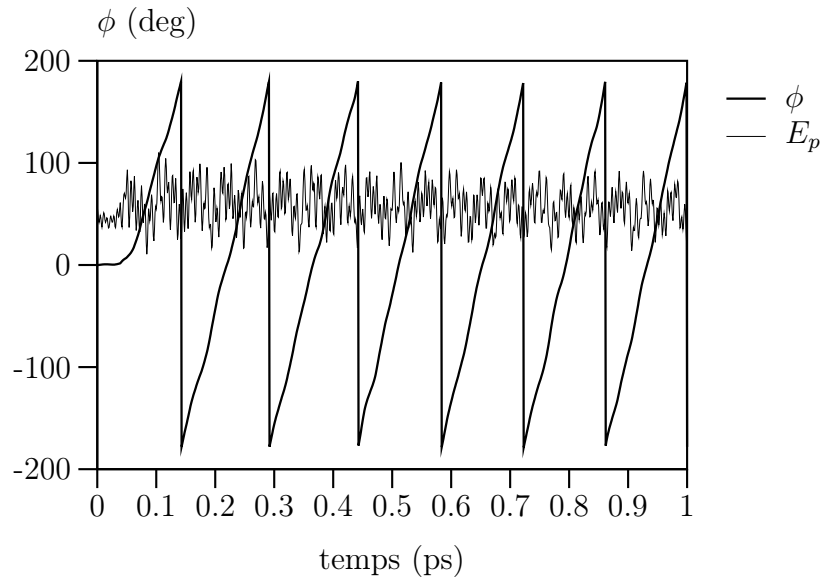
Les programmes de calcul permettent d'enregistrer les propriétés du système (énergies, variables géométriques...) en fonction du temps.

10.6 Exemple : éthane

Pour cette étude, nous sommes partis de la conformation éclipsée et nous avons choisi les conditions suivantes :

- température $T = 300$ K
- durée de la simulation : 1 ps, dont 0,1 ps pour la mise en température
- pas d'intégration $\Delta t = 1$ fs

Les résultats sont représentés sur la figure suivante (en traits fins, l'énergie potentielle; en traits épais, l'angle de torsion ϕ en degrés).



On constate que :

1. Durant la phase de mise en température, l'énergie potentielle augmente progressivement car de l'énergie cinétique est transformée en énergie potentielle.
2. Durant la phase de simulation, l'énergie potentielle se stabilise très rapidement. L'équilibre est alors atteint.
3. La rotation autour de la liaison C-C est complète et s'effectue en 0,15 ps environ.

11 Bibliographie

1. N. Trong Anh, *Orbitales frontières : manuel pratique*, InterEditions / CNRS Editions, 1995
2. B. Vidal, *Chimie quantique : de l'atome à la théorie de Hückel*, Masson, 1993
3. B. Vidal, *Exercices de chimie quantique*, Masson, 1995
4. C. Millot, X. Assfeld, *Chimie quantique : exercices et problèmes résolus*, Dunod, 2000
5. J. L. Rivail, *Éléments de chimie quantique*, InterEditions / CNRS Editions, 1994
6. P. W. Atkins, *Chimie physique*, De Boeck Université, 2000