

Chapitre IX

Les Orbitales Moléculaires

Modèles semi-empiriques de valence

Dans ce chapitre, on aborde les méthodes de calcul simplifiées pour bâtir des représentations en orbitales moléculaires des états électroniques des molécules. Ces méthodes permettent de dépasser les limites des techniques *ab initio* qui requièrent d'énormes capacités calculatoires pour traiter de molécules et d'assemblages supramoléculaires que l'on souhaite les plus variés et de taille toujours croissante, car la chimie crée, organise, observe et manipule des objets toujours plus complexes.

Les limites des simulations *ab initio* sont cependant vite atteintes. Prenons par exemple le cas d'une molécule comportant 100 atomes lourds (C, N, O, ...). Un traitement *ab initio* fin du nuage électronique conduit à retenir une vingtaine de fonctions atomiques par atome, soit au moins 2000 fonctions pour construire la matrice de Fock (2000x2000) dont il faut trouver les vecteurs propres itérativement. On atteint là les limites des algorithmes numériques de traitement des équations matricielles. Pire encore, ces 2000 fonctions atomiques conduisent au calcul de 2000^4 intégrales biélectroniques, nécessaires pour construire les éléments de la matrice de Fock. On voit ainsi poindre une autre limitation : le volume de données à manipuler.

Une autre raison toute aussi importante pour se tourner vers des modélisations plus simples et plus qualitatives tient à un besoin de rationaliser les comportements physico-chimiques à l'aide du plus petit nombre possible d'objets théoriques. On ne peut raisonnablement et efficacement envisager de décrire simplement des lois de comportements à partir de fonctions développées sur des bases gigantesques, comportant une multitude de paramètres. Il faut rechercher la simplicité qui par exemple préside à l'interprétation des propriétés des éléments dans la classification périodique, au travers des configurations électroniques atomiques, de valence et de cœur.

On aborde donc dans ce chapitre une version simplifiée du modèle des orbitales moléculaires. L'objectif est de relier les propriétés du nuage électronique à sa constitution à partir des orbitales de valence des atomes constituant la molécule.

I. Les modèles semi-empiriques de valence

Les modèles semi-empiriques de valence ne portent que sur les électrons de valence, Ils supposent que ces électrons sont soumis à un écran connu et constant des électrons de cœur. Ils se fondent aussi sur un espace actif minimal : l'espace de valence. Il n'y a pas d'espace de cœur ni d'espace externe.

Le développement des orbitales se limite alors à une base minimale de valence comportant autant de fonctions atomiques que d'orbitales atomiques de valence des atomes constituant la molécule. Par abus de langage, on appelle ces fonctions atomiques les orbitales atomiques (OA), bien qu'*a priori*, on puisse considérer que ces fonctions atomiques soient différentes de celles obtenues pour un atome isolé.

I.1. L'approximation LCAO de valence

Les orbitales de la molécule sont développées en combinaisons linéaires des orbitales atomiques (OA) de valence :

$$\varphi_i(\nu) = \sum_p^M C_{pi} \chi_p(\nu)$$

où les φ_i sont les orbitales de valence, et les χ_p les OA de valence.

Les intégrales énergétiques nécessaires pour évaluer les matrices hamiltoniennes et de recouvrement sont de type monoélectronique :

$$I_{pq} = \int \chi_p(\nu) \hat{h}(\nu) \chi_q(\nu) dV_\nu \quad (\text{interaction monoélectronique entre OA})$$

$$I_{pp} = \int \chi_p(\nu) \hat{h}(\nu) \chi_p(\nu) dV_\nu \quad (\text{énergie monoélectronique d'une OA})$$

$$S_{pq} = \int \chi_p(\nu) \chi_q(\nu) dV_\nu \quad (\text{recouvrement entre OA})$$

où $\hat{h}$ représente l'énergie cinétique d'un électron et son attraction par les cœurs atomiques (noyaux + électrons de cœur) de la molécule,

ou biélectronique :

$$(pq|rs) = \int \frac{\chi_p(\mu) \chi_q(\mu) \chi_r(\nu) \chi_s(\nu)}{r_{\mu\nu}} dV_\mu dV_\nu \quad (\text{interactions à 2 électrons})$$

Les différentes approximations sur le modèle de structure électronique, sur l'évaluation de ces intégrales et le choix d'une technique de résolution des équations conduisent à différentes « méthodes » de calcul implémentées dans des programmes de simulation numérique, disponibles commercialement ou en licence libre. On aborde dans ce chapitre les deux plus répandues.

I.2. Méthode monoélectronique de Hückel étendue

Le modèle de Hückel étendu (Extended Hückel Theory - EHT) est un modèle purement monoélectronique : il néglige toutes les interactions à 2 électrons. Les orbitales moléculaires EHT sont donc solutions approchées de l'équation.

$$\hat{h}\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$$

L'application des variations linéaires conduit alors à l'équation matricielle :

$$\begin{pmatrix} I_{11} & I_{12} & I_{13} & \dots \\ I_{21} & I_{22} & I_{23} & \dots \\ I_{31} & I_{32} & I_{33} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{1i} \\ C_{2i} \\ C_{3i} \\ \dots \end{pmatrix} = \varepsilon_i \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & \dots \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & \dots \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{1i} \\ C_{2i} \\ C_{3i} \\ \dots \end{pmatrix}$$

mettant en jeu la matrice de Hückel d'éléments I_{pq} et la matrice de recouvrement entre les OA d'éléments S_{pq} . Il n'y a pas de procédure autocohérente dans ce cas puisque la matrice hamiltonienne ne dépend pas des OM comme dans le modèle Hartree-Fock (la partie

autocoherente de l'opérateur de Fock est la partie biélectronique). La méthode de Hückel étendue consiste donc simplement à résoudre un système d'équation linéaire.

Les OA sont des fonctions de Slater (Slater Type Orbitals – STO) similaires aux OA hydrogénoïdes avec une charge effective en remplacement du numéro atomique.

$$\chi_p^{n,l,m}(r,\theta,\varphi) = \frac{(2\xi_p)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} \exp(-\xi_p r) Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

n, l et m sont les nombres quantiques de l'OA χ_p

$Y_{lm}(\theta,\varphi)$ est la partie angulaire de l'OA χ_p

ξ_p est la charge effective pour l'OA χ_p . C'est un paramètre empirique, souvent déduit du modèle des constantes d'écran de Slater.

Les intégrales de recouvrement sont calculées explicitement à partir de l'expression des OA. Les intégrales monoélectroniques ne sont pas calculées, mais sont paramétrées :

$I_{pp} = -EI(\chi_p)$ est l'opposé de l'énergie d'ionisation de l'atome pour un électron dans l'OA χ_p .

$I_{pq} = \frac{1}{2} K_{pq} (I_{pp} + I_{qq}) S_{pq}$ où K_{pq} est un paramètre empirique, couramment égal à 1,75.

Ces expressions signent le caractère « semi-empirique » de la méthode. La détermination mathématique des OM suit la procédure rigoureuse des variations linéaires, mais les intégrales énergétiques I_{pq} sont paramétrés par rapport à des grandeurs expérimentales (les I_{pp}) ou ajustés a posteriori par comparaison entre résultats théoriques et expérimentaux (les ξ_p et I_{pq}).

La méthode EHT n'est plus guère utilisée de nos jours pour l'étude de la structure et de la réactivité des molécules. Elle ne fournit pas en effet de bons résultats sur les géométries moléculaires des espèces réactives et des intermédiaires réactionnels. Elle ne permet pas non plus de décrire de façon fiable les profils énergétiques réactionnels. Elle ne permet pas en outre de rendre compte de la compétition entre différents états de spin. L'absence d'interaction biélectronique est à l'origine de ces défauts.

Elle est par contre toujours utilisée pour l'étude de la structure électronique des cristaux. On utilise toujours le formalisme EHT pour étudier les propriétés électroniques (conductivité) de composés inorganiques, de polymères ou de cristaux moléculaires.

I.3. Modèles semi-empiriques de type NDDO

Ces modèles décrivent explicitement les interactions à 2 électrons, quoique sous une forme simplifiée et paramétrée. On se limite ici à la présentation des méthodes couramment utilisées, basées sur l'approximation NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap).

Cette approximation consiste à négliger toutes les intégrales biélectroniques $(pq|rs)$ contenant un produit du type $\chi_p^A(\mu)\chi_q^B(\mu)$ dans lequel les OA χ_p^A et χ_q^B sont centrées sur deux atomes différents A et B. On considère donc uniquement des intégrales de Coulomb et d'échange centrées sur seul un atome (intégrales monocentriques) ou sur deux atomes (intégrales bicentriques). Toutes les autres interactions à 3 et 4 atomes sont négligées.

Les intégrales de recouvrement entre OA distinctes $S_{pq} = \int_{\text{espace}} \chi_p(\mu)\chi_q(\mu)dV_\mu$ sont également négligées lors de la résolution des équations matricielles. Ainsi, dans le cas d'une résolution de type Hartree-Fock, l'équation matricielle à résoudre itérativement devient :

$$\begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & F_{13} & \dots \\ F_{21} & F_{22} & F_{23} & \dots \\ F_{31} & F_{32} & F_{33} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{1i} \\ C_{2i} \\ C_{3i} \\ \dots \end{pmatrix} = \varepsilon_i \begin{pmatrix} C_{1i} \\ C_{2i} \\ C_{3i} \\ \dots \end{pmatrix} \quad \text{où } F_{pq} = \int_{\text{espace}} \chi_p(\mu)\hat{F}\chi_q(\mu)dV_\mu$$

Les F_{pq} dépendent des I_{pq} , des intégrales $(pq|rs)$ et des éléments de la matrice densité. La paramétrisation des intégrales I_{pq} est similaire à celle employée dans la méthode EHT. Les intégrales biélectroniques non nulles sont également paramétrées. En outre, l'énergie de répulsion entre les cœurs atomiques est aussi paramétrée. On peut alors obtenir une énergie potentielle moléculaire - somme de l'énergie électronique de valence et de la répulsion des cœurs - qui traite explicitement et de façon équilibrée les interactions coulombiennes (électron/électron, électron/cœur, cœur/cœur). Pour cette raison, les méthodes basées sur l'approximation NDDO sont beaucoup plus efficaces pour la prédiction des géométries moléculaires et des chemins réactionnels.

Il existe différents types de paramétrisation NDDO (MNDO, AM1, PM3...) qui diffèrent par la valeur des paramètres utilisés et le traitement de certaines interactions, et donnent des résultats plus ou moins proches de l'expérience selon l'observable étudiée. Ces paramétrisations sont obtenues par ajustement de propriétés calculées sur les propriétés expérimentales d'un ensemble de molécules de référence.

Le modèle MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap) date de 1977. Il n'est plus guère utilisé que dans sa version comportant des orbitales d (MNDOD), permettant de traiter de certains composés organométalliques. Il est utilisé au niveau Hartree-Fock (méthodes SCF/MNDO ou SCF/MNDOD), parfois au niveau Interaction de Configuration.

Le modèle AM1 (Austin Model 1), date de 1985. Il est adapté à la détermination des géométries, des répartitions de charges, des chaleurs de formation. Sa paramétrisation rend compte des liaisons hydrogène. Il est utilisé au niveau Hartree-Fock et Interaction de Configurations (méthodes SCF/AM1 et CI/AM1), plus rarement en Liaisons de Valence.

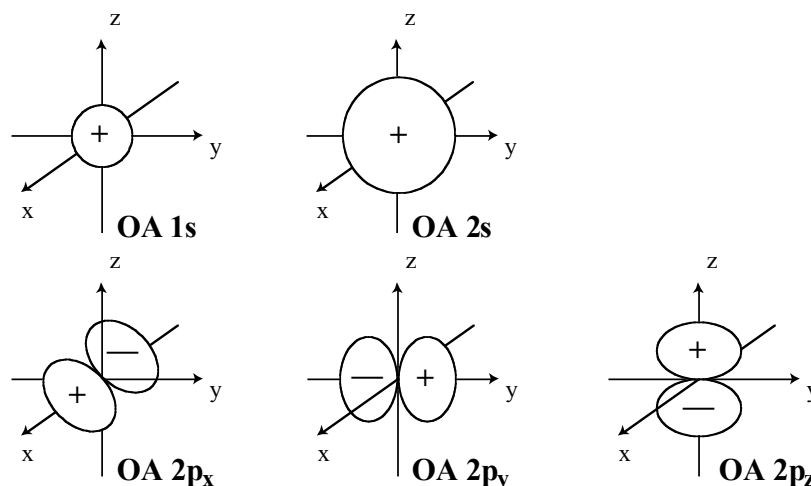
Le modèle PM3 (Parametrized Model 3) date de 1989. C'est une variante du modèle AM1 dont la fiabilité est cependant l'objet de controverses.

D'autres paramétrisations peuvent être utilisées dans des problèmes spécifiques. On citera par exemple la paramétrisation ZINDO (Zerner's Intermediate Neglect of Diatomic Overlap) pour simuler les spectres d'absorption UV. Des paramétrisations plus récentes tentent de reproduire plus fidèlement les propriétés de composés organométalliques (orbitales d) et de s'adapter à des niveaux de calcul post Hartree-Fock. Elles sont cependant trop récentes pour pouvoir prouver leur bien fondé.

Dans tous les cas, le niveau de calcul retenu, l'échantillonnage et la procédure d'ajustement sont des facteurs importants dans l'obtention de paramètres fiables pour des molécules ne faisant pas partie de l'échantillon de référence. Une méthode semi-empirique peut alors conduire à des résultats aberrants dans certains cas de figure, non considérés lors de l'échantillonnage. Il faut donc manier ces méthodes semi-empiriques avec circonspection. Il est en général conseillé de valider les résultats en utilisant différentes paramétrisations et par comparaison avec des traitements plus sophistiqués de type *ab initio*.

I.4. Représentation symbolique des OM

L'approximation LCAO permet de se faire rapidement une idée de l'allure des OM. Pour cela, une règle de représentation graphique qualitative est nécessaire. Il faut d'abord définir une convention de représentation des OA. On se limite ici aux OA des 2 premières couches. Les OA 1s et 2s sont de symétrie sphérique. Leurs propriétés d'interférence avec des OA voisines sont gouvernées par le signe de la partie externe de l'OA. On la choisit positive par convention. On utilise un cercle signé. Les 3 OA 2p réelles sont de symétrie axiale, composées de deux parties de signe opposé. Par convention, on affecte un référentiel cartésien similaire à chaque atome et la partie positive est dans la direction positive. On utilise la représentation à 2 lobes signés.



La combinaison des OA sur le même atome se traduit par un schéma de superposition des figures correspondantes. La multiplication d'une OA par un coefficient LCAO négatif inverse les signes. Les parties de même signe se confortent, celles de signe opposé s'annihilent pour former une combinaison hybride. Dans les exemples suivants, on illustre des combinaisons normées d'OA sur un même atome

Combinaison p^2 : l'hybridation p^2 est similaire à la combinaison de 2 vecteurs ; elle revient à faire « tourner » une OA $2p$ dans un plan :

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(2p_y + 2p_z) \quad \begin{array}{c} z \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ y \end{array} = \begin{array}{c} z \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ y \end{array} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} = \cos(45^\circ) = \sin(45^\circ)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(2p_y - 2p_z) \quad \begin{array}{c} z \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ y \end{array} = \begin{array}{c} z \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ y \end{array} \quad \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{2}} = \cos(-45^\circ) \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} = \sin(-45^\circ) \end{array}$$

$$\frac{\sqrt{3}}{2}2p_y + \frac{1}{2}2p_z \quad \begin{array}{c} z \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ y \end{array} = \begin{array}{c} z \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ y \end{array} \quad \begin{array}{l} \frac{\sqrt{3}}{2} = \cos(30^\circ) \\ \frac{1}{2} = \sin(30^\circ) \end{array}$$

Combinaison sp : l'hybridation sp conduit à une hybride dont le caractère est plus ou moins s ou p suivant la valeur relative des coefficients.

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(2s + 2p_y) \quad \begin{array}{c} z \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ y \end{array} = \begin{array}{c} z \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ y \end{array} \quad \text{Mélange équilibré}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(2s - 2p_y) \quad \begin{array}{c} z \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ y \end{array} = \begin{array}{c} z \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ y \end{array} \quad \text{Mélange équilibré}$$

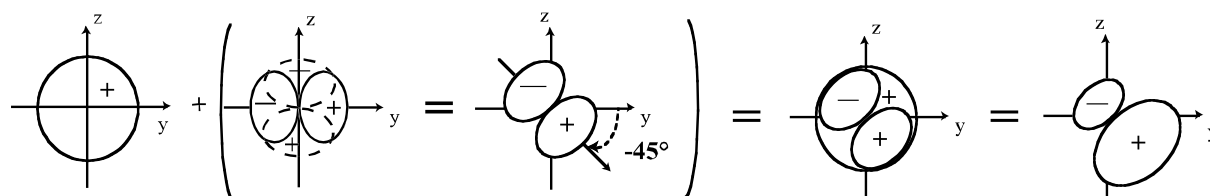
$$\frac{\sqrt{3}}{2}2s - \frac{1}{2}2p_y \quad \begin{array}{c} z \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ y \end{array} = \begin{array}{c} z \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ y \end{array} \quad \text{Dominante } s$$

$$\frac{1}{2}2s + \frac{\sqrt{3}}{2}2p_y \quad \begin{array}{c} z \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ y \end{array} = \begin{array}{c} z \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ y \end{array} \quad \text{Dominante } p$$

Combinaison sp^2 : elle est identique à l'hybridation sp , avec une OA p non alignée sur les axes. On fait d'abord la combinaison p^2 puis on hybride avec l'OA 2s.

$$\text{Exemple : } \frac{1}{\sqrt{2}}2s + \frac{1}{2}2p_y - \frac{1}{2}2p_z = \frac{1}{\sqrt{2}}2s + \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}2p_y - \frac{1}{\sqrt{2}}2p_z\right)$$

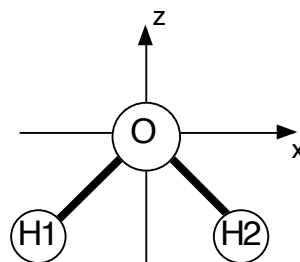
C'est une combinaison équilibrée d'une OA 2s et d'une hybride p^2 .



Combinaison interatomique : on se contente de superposer les figures hybrides. Le signe du recouvrement des lobes sur les liaisons donne le caractère liant, antiliant ou non liant sur ces liaisons.

Exemple : la 3^{ème} OM de valence de l'eau en méthode SCF/AM1

On donne ci-dessous les 6 OM de la molécule d'eau obtenues à l'issue d'un calcul SCF/AM1 dans lequel la molécule est située dans le plan xOz. Les deux atomes H se trouvent de part et d'autre de l'axe z.



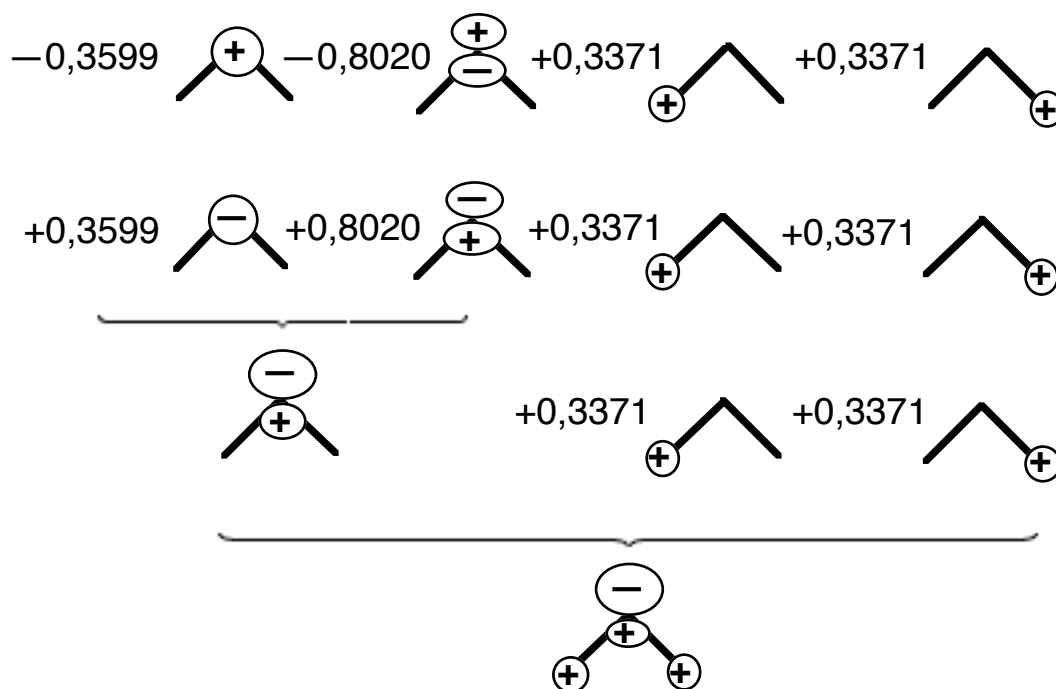
SCF/AM1 (RHF) EIGENVECTORS (vecteurs propres)

ROOT NO.	1	2	3	4	5	6	(Racine n°)
ENERGY	-36.424	-18.200	-14.953	-12.464	4.418	6.191	(énergie OM)
SYMMETRY	1 A1	1 B2	2 A1	1 B1	3 A1	2 B2	(symétrie OM)
s O	1	.8955	.0000	-.3599	.0000	-.2620	.0000
Px O	1	.0000	-.7702	.0000	.0000	.0000	.6378
Py O	1	.0000	.0000	.0000	1.0000	.0000	.0000
Pz O	1	-.1535	.0000	-.8020	.0000	.5772	.0000
(coef. LCAO)							
s H1	2	.2955	-.4510	.3371	.0000	.5469	-.5446
s H2	3	.2955	.4510	.3371	.0000	.5469	.5446

Le développement de la troisième OM est donc :

$$\varphi_3 = -0,3599 \times 2s_O - 0,8020 \times 2p_{zO} + 0,3371 \times 1s_{H1} + 0,3371 \times 1s_{H2}$$

De façon illustrative, on construit progressivement l'OM comme suit :



Sur chaque liaison O-H, il y a un faible recouvrement de lobes de même signe. Cette OM est de caractère faiblement liant.

I.5. Calcul des populations électroniques

L'approximation NDDO entraîne des simplifications lors du calcul des populations orbitales. Dans les modèles semi-empiriques de valence, la population moyenne Q_p d'une OA χ_p est directement identifiable à l'élément diagonal correspondant de la matrice densité du premier ordre :

$$Q_p = D_{pp} = \sum_i n_i (C_{pi})^2$$

Comme dans le modèle RHF *ab initio*, le nombre moyen d'électrons de l'atome A est la somme des populations moyennes des ses OA :

$$n_A = \sum_{p \in A} Q_p = \sum_{p \in A} \sum_i n_i (C_{pi})^2$$

et la charge partielle de l'atome A dans la molécule est alors (en nombre d'électrons) :

$$\delta_A = Z_A - n_A$$

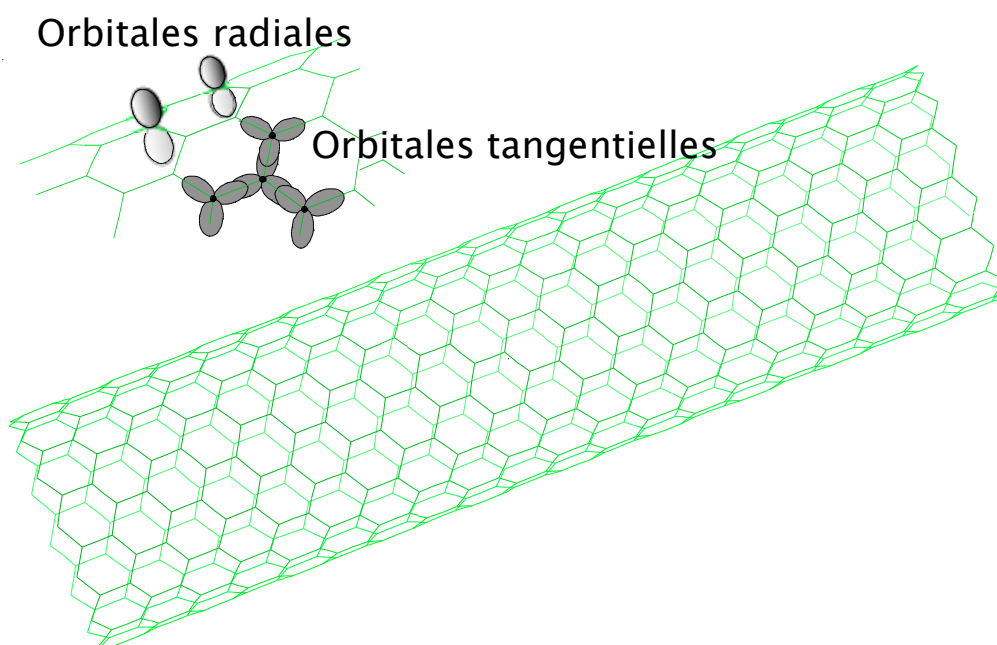
II. Les modèles réduits

Au-delà des modèles de valence, on peut être amené à des simplifications encore plus radicales, pour décrire des systèmes chimiques dans lesquels les propriétés que l'on souhaite modéliser ne font pas appel à l'ensemble du nuage électronique de valence. Pour ce faire, on procède de manière similaire, en considérant que certaines OM de valence ne sont pas

affectées par la propriété que l'on étudie. Elles sont alors incluses dans un cœur étendu. Il reste à ne décrire explicitement que les interactions entre les électrons actifs.

II.1. Séparation σ - π : modèle de Pariser-Parr-Pople et modèle de Hückel

Cette séparation est couramment utilisée pour les systèmes conjugués plans, les systèmes graphitiques, voire même les nanotubes et fullerènes. Dans ces systèmes, on peut en effet identifier des OM occupées dites σ , dans lesquelles les recouvrements d'OA sont essentiellement axiaux. Ces OM sont composées d'OA 2s et d'OA 2p dont les axes sont dans le plan moléculaire. Elles sont doublement occupées et d'énergie relativement basse par rapport aux OM formées d'OA 2p perpendiculaires au plan moléculaire. Ces OM sont appelées OM π , les OA qui les composent sont appelées les OA $2p_\pi$. Dans le cas des nanotubes et fullerènes, les OM σ sont tangentielles, les OM π sont radiales, c'est à dire formées essentiellement d'OA $2p_\pi$ dont l'axe est radial par rapport à la courbure de la surface moléculaire.



On réduit le problème à celui des électrons portés par ces OM π . Comme pour les modèles de valence, les interactions entre OA $2p_\pi$ ainsi que l'interaction avec le cœur étendu sont paramétrées de manière empirique.

Les deux modèles importants pour les électrons π sont ceux de Hückel (1930) et de Pariser-Parr-Pople (PPP - 1953).

Dans le modèle de Hückel, les interactions monoélectroniques ne sont considérées qu'entre OA voisines et paramétrées empiriquement. On néglige les recouvrements.

$$I_{pq} = \int \chi_p(\mathbf{r}) \hat{h}(\mathbf{r}) \chi_q(\mathbf{r}) dV_{\mathbf{r}} = \beta_{pq} \quad \beta_{pq} \text{ est appelée intégrale de résonance ou de transfert entre OA voisines}$$

$$I_{pp} = \int \chi_p(\nu) \hat{h}(\nu) \chi_p(\nu) dV_\nu = \alpha_p \quad \alpha_p \text{ est appelée intégrale de Coulomb de l'OA } \chi_p$$

$$S_{pq} = \int \chi_p(\nu) \chi_q(\nu) dV_\nu = \delta_{pq}$$

On néglige l'interaction coulombienne biélectronique. C'est un modèle purement monoélectronique d'électrons indépendants.

Dans le modèle PPP, on tient compte de l'interaction coulombienne biélectronique :

$$(pp|qq) = \int \frac{\chi_p(\mu) \chi_p(\mu) \chi_q(\nu) \chi_q(\nu)}{r_{\mu\nu}} dV_\mu dV_\nu = \Gamma_{pq}$$

Pariser et Parr ont proposé de paramétrer l'interaction monocentrique comme la différence entre l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique :

$$\Gamma_{pp} = EI(\chi_p) - AE(\chi_p)$$

L'interaction coulombienne bicentrique est paramétrée en fonction de la distance R entre les atomes. La paramétrisation de Mataga – Nishimoto (1957) est la plus couramment utilisée :

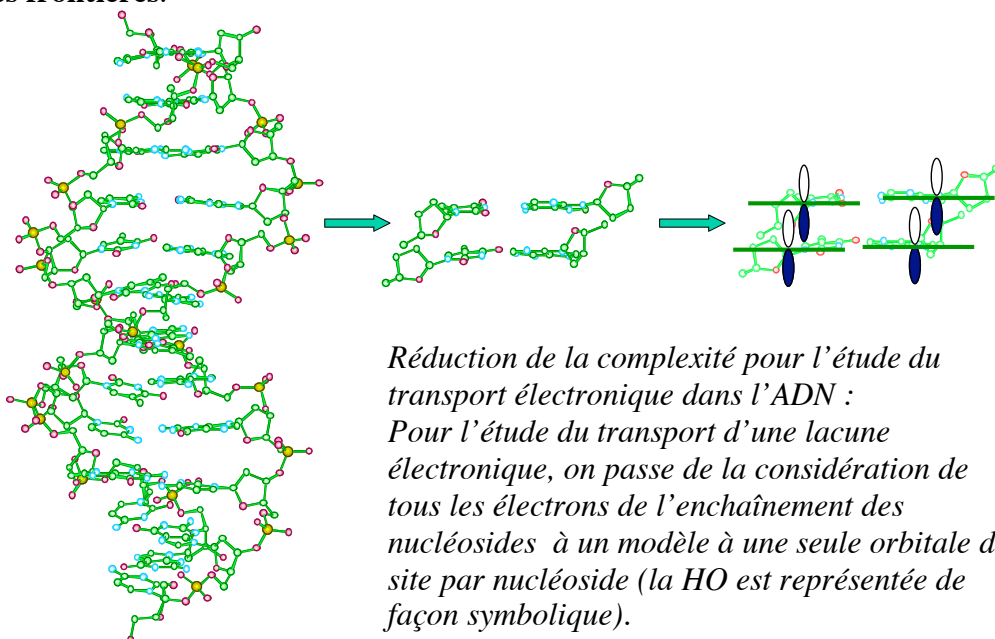
$$\Gamma_{pq}(R) = \frac{\Gamma_{pp} + \Gamma_{qq}}{2 + R(\Gamma_{pp} + \Gamma_{qq})}$$

II.2. Les OM frontières

Nous avons jusqu'ici abordé les modèles simplifiés permettant de réduire la complexité du problème électronique moléculaire au plus petit nombre possible d'électrons actifs fournis par les atomes constituant la molécule. Cette simplification se justifie par le fait que la répartition électronique moléculaire est essentiellement le fait d'un nombre réduit d'électrons. Les électrons de cœur ont ainsi été éliminés, puis dans les systèmes conjugués, on s'est limité aux électrons π responsables des effets mésomères.

Dépassant la problématique des effets électroniques dans les molécules, on peut s'intéresser aussi au problème de la répartition électronique entre plusieurs molécules en interaction, comme par exemple dans les métaux ou supraconducteurs organiques, et plus généralement dans tout assemblage supramoléculaire dans lequel se pose la question de savoir s'il possède des propriétés de transport électronique. On aborde là le domaine des nanosciences, des propriétés de conduction électronique et optique dans les matériaux, de transport d'énergie et de charge dans les systèmes biochimiques. Dans la mesure où ces phénomènes n'affectent pas véritablement l'intégrité structurale de ces systèmes, on peut raisonnablement avancer que la majeure partie des électrons « ne servent qu'à assurer » les liens chimiques sans contribuer au phénomène de transport. Il est alors légitime d'essayer d'isoler les quelques électrons/orbitales responsables pour obtenir un modèle simple permettant de reproduire au moins qualitativement les propriétés observées. C'est en fait la même démarche que celle suivie dans la séparation σ - π , poussée plus loin encore. Elle conduit alors à ne retenir qu'un espace actif limité à une ou deux OM par molécule composant l'édifice supramoléculaire. On retient alors en général les OM les plus susceptibles de voir

leur population varier : la plus haute occupée (HO) et la plus basse vacante (BV). Ce sont les **orbitales frontières**.

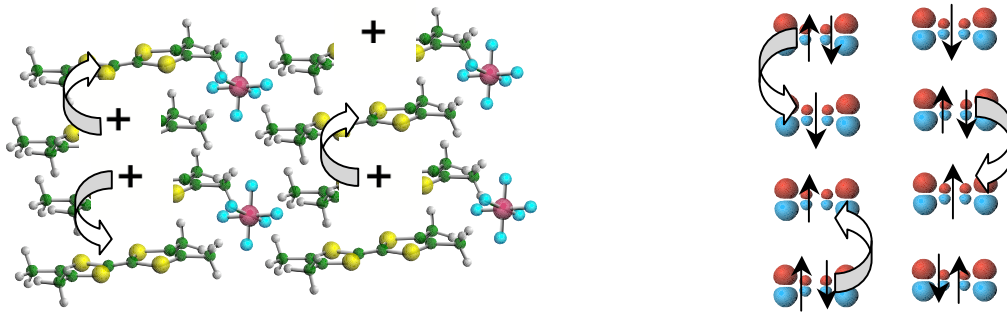


On procède alors comme pour les molécules, mais à l'échelle supramoléculaire : Pour l'agrégat de molécules, le cristal ou le brin d'ADN, les OM frontières jouent le rôle des OA de valence ou des OA π dans une molécule. Tout se passe comme si on réduisait chaque fragment moléculaire à un « site élémentaire décrit par 2 orbitales au plus.

II.3. Les modèles de la physique et de la chimie du solide

La philosophie simplificatrice exposée ci-dessus est couramment utilisée dans l'étude des propriétés électroniques des phases condensées.

Ainsi l'approximation des OM frontières est commune pour traiter des cristaux organiques. Par exemple, considérons les sels de Bechgaard. Ce sont des sels moléculaires de formule M_2X , où M est une molécule organique plane et X est un anion. Les molécules M s'empilent en colonnes dans le réseau cristallin. La stœchiométrie impose que le groupe M_2 est chargé +. Cette charge + est itinérante et rend ce composé conducteur sous certaines conditions de pression et température. La molécule M est à couches complètes (OM doublement occupées), le cation M^+ possède un seul électron sur sa HO. Il dispose donc d'une **lacune électronique** qui peut être comblée par un électron de la HO de la molécule M voisine. Le recouvrement des HO de molécules voisines permet ce transfert électronique qui revient à transférer la charge le long de l'empilement moléculaire. Cette charge + est donc potentiellement mobile. Suivant les conditions de pression et température, ces composé peuvent devenir semi-conducteur, métallique et supraconducteur. En réduisant le problème à la considération des électrons des HO, on définit alors un modèle de « cellule quantique » minimale à une orbitale par site moléculaire, permettant d'interpréter les propriétés de transport électronique.



*Réduction de la complexité pour l'étude du transport électronique
dans un sel de Bechgaard de formule M_2X :*

On ne conserve qu'une orbitale de site par molécule. Deux orbitales de site portent 3 électrons. La lacune électronique est mobile par transfert d'électrons d'un site à l'autre.

Le modèle simplifié courant pour ce type de problème est **le modèle de Hubbard**. Il peut être considéré comme une variante du modèle PPP. L'interaction coulombienne biélectronique se réduit à la répulsion entre 2 électrons sur la même orbitale de site :

$$(pp|pp) = \int \frac{\chi_p(\mu)\chi_p(\mu)\chi_p(\nu)\chi_p(\nu)}{r_{\mu\nu}} dV_\mu dV_\nu = U_p$$

U_p est appelée la répulsion intrasite du site p. Les notations pour les intégrales monoélectroniques sont typique de la physique du solide :

$$I_{pq} = \int \chi_p(\nu)\hat{h}(\nu)\chi_q(\nu)dV_\nu = t_{pq} \quad t_{pq} \text{ est appelée intégrale de transfert entre les sites p et q}$$

$$I_{pp} = \int \chi_p(\nu)\hat{h}(\nu)\chi_p(\nu)dV_\nu = \varepsilon_p \quad \varepsilon_p \text{ est appelée énergie du site p}$$

$$S_{pq} = \int \chi_p(\nu)\chi_q(\nu)dV_\nu = \delta_{pq}$$

On donne des valeurs empiriques à toutes ces intégrales.

Le modèle de Hubbard étendu décrit en plus la répulsion entre sites voisins :

$$(pp|qq) = \int \frac{\chi_p(\mu)\chi_p(\mu)\chi_q(\nu)\chi_q(\nu)}{r_{\mu\nu}} dV_\mu dV_\nu = V_{pq}$$

V_{pq} est la répulsion intersite. En général, on ne considère que la répulsion entre sites premiers ou second voisins. On donne ici encore des valeurs empiriques à ces intégrales.

Dans le domaine des matériaux inorganiques et par exemple des oxydes de métaux de transition, la cellule quantique est un peu plus riche : on y admet les OA d des métaux et les OA p de l'oxygène. Dans la mesure où on traite plusieurs orbitales sur un même atome, il

faut tenir compte des interactions biélectroniques entre celle-ci. Ainsi, pour les OA d des éléments de transition, on adopte souvent **le modèle de Kanamori-Brandow** : on rajoute les interactions biélectroniques de Coulomb et d'échange entre les électrons d. Ces grandeurs ne sont pas non plus calculées à partir d'expressions mathématiques des orbitales mais paramétrées empiriquement.

$$(pp|qq) = \int \frac{\chi_p(\mu)\chi_p(\mu)\chi_q(\nu)\chi_q(\nu)}{r_{\mu\nu}} dV_\mu dV_\nu = V_{pq} \quad \text{répulsion entre 2 OA d}$$

$$(pp|pp) = \int \frac{\chi_p(\mu)\chi_p(\mu)\chi_p(\nu)\chi_p(\nu)}{r_{\mu\nu}} dV_\mu dV_\nu = U_p \quad \text{répulsion sur une OA d}$$

$$(pq|qp) = \int \frac{\chi_p(\mu)\chi_q(\mu)\chi_q(\nu)\chi_p(\nu)}{r_{\mu\nu}} dV_\mu dV_\nu = K_{pq} \quad \text{échange entre 2 OA d}$$

Remarque : dans ce genre de modèle, la paramétrisation empirique des interactions fait que la nature mathématique de l'orbitale de site n'intervient nulle part dans la résolution des équations. Cette orbitale n'est plus en fait qu'un auxiliaire conceptuel sans que l'on puisse en extraire autre chose que les interactions qu'elle développe et, après résolution, sa contribution aux niveaux d'énergie et à l'analyse de population.