

LC 2
Méthode de Hückel

Niveau : L2

Prérequis :

- Équation de Schrödinger (Cas mono électronique et poly électronique)
- Hydrogénoides
- Mécanique quantique
- Notion d'orbitale (OA, OM)
- Notion de symétrie

Biblio :

- Jean et Volatron Structure électronique des molécules Tome I
 - Chaquin Manuel de chimie théorique
 - Chaquin et Volatron chimie organique, une approche orbitalaire
 - Nguyen Introduction à la chimie moléculaire
 - Cours de Guillaume à check aussi
-

Intro

En chimie, l'objectif et de pouvoir comprendre les propriétés d'espèces vis à vis d'autres espèces, et même de pouvoir les anticiper.

Pour cela, on va étudier l'électron car on peut dire très grossièrement que la chimie est une science des électrons.

=> Montrer la représentation d'un nuage électronique (slide)

En chimie, on va voir des transformations des nuages électroniques au niveau des atomes et des molécules.

Il faut donc pouvoir savoir comment s'agencent les électrons dans le nuage, et quelles sont les énergies qu'ils possèdent.

Avec ces infos, on pourra prédire et comprendre les propriétés et réactivité des espèces chimiques.
On va donc voir comment résoudre l'équation de Schrödinger dans des cas complexes.

I. Positionnement du problème

On utilise l'équation de Schrödinger afin de pouvoir étudier le système. $H\psi = \psi E$

Avec :

- H : opérateur mathématique appelé Hamiltonien qui agit sur la fonction psi et la transforme en une autre fonction
 - ψ : Fonction d'onde ou fonction propre, décrit totalement l'état quantique (ensemble de l'information disponible sur le système) du système. La fonction d'onde décrit l'orbitale moléculaire.
 - E : est un scalaire dont la valeur est égale à l'énergie de la fonction propre/OM à laquelle il est associé. On l'appelle valeur propre.
- => Mettre tout ça en slide, ils l'ont déjà vu au dernier cours, c'est juste pour remettre dans le contexte.

Résoudre l'équation de Schrödinger revient à rechercher l'ensemble des couples (ψ_i, E_i) qui ont un sens physique, cad qui peuvent être normalisées.

On obtient donc les différentes fonctions d'ondes ou OM et leur énergies associées qui décrivent totalement l'état quantique du système. On va pouvoir grâce à ces données établir les diagrammes énergétiques indispensables à la compréhension de la réactivité, ou des propriétés des systèmes (savoir si un composé a un caractère plutôt nucléophile ou électrophile, comprendre pourquoi un composé est coloré ...).

=> JV Tome I p.29-30

On a vu lors du cours précédent le cas mono électronique et poly électronique, on va maintenant voir le cas d'une molécule.

Écrire l'équation correspondant au tableau ou simplement le terme impossible à résoudre analytiquement..

=> Équation impossible à résoudre : nécessité d'approximations pour calculer la fonction d'onde d'une molécule et son énergie associée.

1/ Approximation de Born Oppenheimer

Fonction d'onde peut s'écrire sous la forme d'un produit de deux parties : $\psi(r, R) \approx \phi_{el}(r)X(R)$
 L'une décrit le noyau et l'autre les électrons. On considère que la masse de l'électron est négligeable devant celle du noyau : noyau immobile
 → On se limite à l'étude de la fonction d'onde électronique de la molécule.

2/ Approximation orbitalaire

Consiste à écrire une fonction poly électronique sous forme d'un produit de fonction mono électronique
 Dans l'atome, les fonctions monoélectroniques : OA

Dans la molécule, les fonctions monoélectroniques : OM

$\psi(e1, e2, \dots, ei, \dots, ez) \approx \chi_1(e1)\chi_2(e2)\dots\chi_i(ei), \dots, \chi_z(ez)$

3/ Théorie LCOA

On développe chaque OM φ_i comme une combinaison linéaire des orbitales atomiques χ_j des différents atomes constituant la molécule :

$$\varphi_i = \sum_j c_{ij} \chi_j$$

=> JV Tome I p.73-74

Transition : on va voir les méthodes de calcul à utiliser pour résoudre l'équation.

II. Méthode de Huckel

1. Vers un déterminant séculaire - Méthode de Huckel généralisée

Le principe de calcul est montré sur un système modèle de deux orbitales 1 et 2. (cf Guillaume G.)

$$\text{LCAO: } |\Psi\rangle = \sum c_i |\phi_i\rangle$$

$$\text{Eq de Schrödinger: } \hat{H}_0 |\Psi\rangle = E_0 |\Psi\rangle$$

On considère les ondes ϕ_1 et ϕ_2

$$\hat{H}_0 (c_1 |\phi_1\rangle + c_2 |\phi_2\rangle) = e_1 (c_1 |\phi_1\rangle + c_2 |\phi_2\rangle)$$

$$c_1 (\hat{H}_0 |\phi_1\rangle - e_1 |\phi_1\rangle) + c_2 (\hat{H}_0 |\phi_2\rangle - e_1 |\phi_2\rangle) = 0$$

On multiplie par $\langle \phi_1 |$ et $\langle \phi_2 |$ \Rightarrow 2 équations.

$$\langle \phi_1 | \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} c_1 (\langle \phi_1 | \hat{H}_0 | \phi_1 \rangle - e_1) \\ c_2 (\langle \phi_1 | \hat{H}_0 | \phi_2 \rangle - e_1 S_{12}) \end{array} \right\} = 0$$

$$\langle \phi_2 | \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} c_1 (\langle \phi_2 | \hat{H}_0 | \phi_1 \rangle - e_1 S_{21}) \\ c_2 (\langle \phi_2 | \hat{H}_0 | \phi_2 \rangle - e_1) \end{array} \right\} = 0$$

On pose $\alpha_{ii} = \langle \phi_i | \hat{H}_0 | \phi_i \rangle$: Intégrale coulombienne.

$\beta_{ij} = \langle \phi_i | \hat{H}_0 | \phi_j \rangle$: Intégrale de résonnance

$S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$: Intégrale de recouvrement

Sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{11} - e_1 S_{11} & \beta_{12} - e_1 S_{12} \\ \beta_{21} - e_1 S_{21} & \alpha_{22} - e_1 S_{22} \end{pmatrix} = 0$$

Présentation des différentes composantes

1/ Intégrale colombienne : $\alpha_{ii} = \langle \phi_i | h | \phi_i \rangle = \frac{\langle \phi_i | h | \phi_i \rangle}{\langle \phi_i | \phi_i \rangle}$

Représente l'énergie d'un électron ayant ϕ_i comme fonction d'onde, dans l'environnement correspondant à h, c'est-à-dire en présence du reste de la molécule.

2/ Intégrale de résonance :

Energie qui traduit l'interaction des OA ϕ_i et ϕ_j .

3/ intégrale de recouvrement :

$$S_{ij} = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_i \phi_j dv$$

=> Chaquin et Volatron, Chimie organique une d'arroke orbitalaire p.263-264 (reprendre tout comme tel)

Transition : l'expression reste quand même lourde, on va voir comment on peut simplifier encore plus.

2. Méthode de Huckel simple

La méthode de Hückel simple s'applique aux systèmes pi des molécules conjuguées, donc au calcul d'OM construites sur la base de n OA p qui y participent.

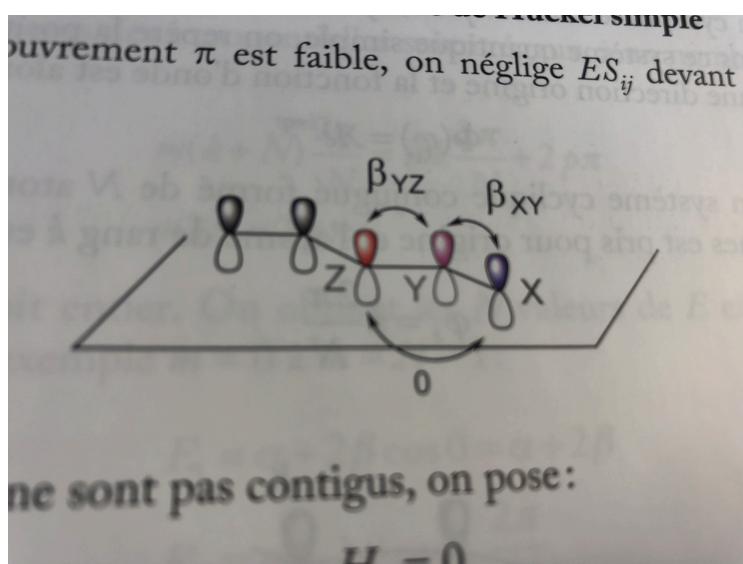
On va pouvoir faire des approximations :

1/ Sur l'intégrale de recouvrement :

$S_{ij} = 1$ si $i=j$

$S_{ij} = 0$ si i différent de j

Pourquoi ? On considère les orbitales pi se recouvrant latéralement donc faiblement.



Source : Chaquin et Volatron

2/ Sur l'intégrale colombienne :

Alpha prend une valeur constante pour le carbone : $\alpha_{ii} = \alpha$

3/ Sur l'intégrale de résonance

Prend une valeur constante pour tout couple d'orbitale p : $\beta_{CC}, \beta_{CO}, \beta_{CN} \dots$

=> Chaquin Manuel de chimie théorique p.20

=> Chaquin et Volatron, Chimie organique une d'arborescence orbitalaire p.264

On revient sur l'exemple précédent :

On peut écrire :

$$\begin{pmatrix} \alpha & \\ \alpha & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha - e & \beta \\ \beta & \alpha - e \end{pmatrix} = 0$$

Si on généralise : on écrit alpha - e sur la diagonales principales, beta en position ij et ji si les atomes i et j sont liés, et 0 partout ailleurs.

3. **Caractéristiques** (on le fait si c'est l'EI, sinon on passe directe au III, c'est plus intéressant de faire une application que ça)

- Indice de liaison
- Charge nette

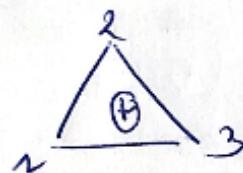
III. Application

TD GG

Appliqu° : Méthode

↳ Rechercher un déterminant seconde en utilisant la symétrie.

But : Obtenir l'expression et l'ordre des orbitales moléculaires π de la molécule.



3 atomes : 3OM.

de la forme $\Psi = c_1K_1 + c_2K_2 + c_3K_3$

Déterminant secondaire :

On faut combiner c_1, c_2, c_3 pour les 3OM

$$\begin{pmatrix} d-e & \beta & \beta \\ \beta & d-e & \beta \\ \beta & \beta & d-e \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = 0 \quad \begin{array}{l} \text{On pose} \\ \frac{d-e}{\beta} = n \end{array}$$

$$\begin{pmatrix} n & 1 & 1 \\ 1 & n & 1 \\ 1 & 1 & n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = 0 \Rightarrow \begin{cases} c_1 + c_2 + c_3 = 0 \\ c_1 + c_2 + c_3 = 0 \\ c_1 + c_2 + c_3 = 0 \end{cases}$$

Appliqu° des opérat° de sym (3 opérat° de sym
↓
3OM)

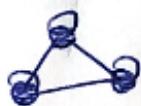
Symétrie n°1 : G₃

$$c_1 = c_2 = c_3$$

(on a une relation entre les 3 coefficients
on peut directement écrire Ψ)

$$\Psi_1 = c_1 x_1 + c_2 x_2 + c_3 x_3$$

$$\Psi_1 = N (x_1 + x_2 + x_3)$$



Énergie associée à Ψ_1 : $\alpha = \frac{\alpha - e}{\beta}$

il faut la valeur de α .

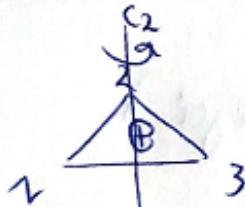
Is on empêche dans le système :

$$c_1 x_1 + c_2 x_2 + c_3 x_3 = 0$$

$$\underline{x = -2}$$

$$\underline{e = \alpha + 2\beta}$$

Sym n° 2



$$c_1 = -c_3$$

$$\text{et } c_2 = -c_1 = 0$$

$$\Psi_2 = N (x_1 - x_3)$$



Énergie associée à Ψ_2 : $\alpha = 1$

$$\underline{e = \alpha - \beta}$$

Sym 3

On passe par 2



D : 22 cm

$$\left. \begin{array}{l} c_1 = c_3 \\ c_2 = c_3 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{il n'y a pas} \\ \text{de relation entre} \\ \text{les 3 coefficients, il faut en trouver} \end{array}$$

On inscrit dans le déterminant circulaire :

$$\left. \begin{array}{l} c_1(n+2) + c_2 = 0 \\ 2c_1 + c_2n = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \left| \begin{array}{cc} n+2 & n \\ 2 & n \end{array} \right| = 0$$

$$\begin{array}{l} (n+2)n - 2 = 0 \\ n^2 + 2n - 2 = 0 \end{array} \Rightarrow \left| \begin{array}{l} \Delta = n^2 + 8 = 9 \\ n_1 = -3 \\ n_2 = 1 \end{array} \right.$$

Si $n_2 = -2$

On trouve $c_1 = c_2 = c_3$ (on l'a déjà).

Si $n_2 = 1$.

On trouve $c_2 = -2c_1$ et $c_1 = c_3$

$$c_1 = -\frac{1}{2}c_2 = c_3 \quad (\text{Relation entre les 3 coefficients})$$

$$Y_B = N(x_1 - 2x_2 + x_3)$$

$$c_3 = \lambda - \varphi$$



On a

$$\left. \begin{array}{l} e = \lambda - \varphi \\ e = \lambda + 2\varphi \end{array} \right\} \begin{array}{l} -x_2 - Y_B \\ -x_1 - Y_B \end{array}$$

On peut chercher la rectoïdale + propriété.