

MODELISATION EN CHIMIE

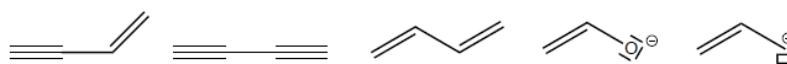
2017-2018

La méthode de Hückel simplifiée

Utilisation du logiciel HULIS

Contexte

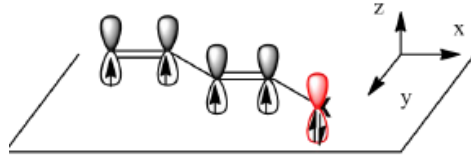
- La méthode de Hückel simple est une méthode de détermination des orbitales moléculaires dans le cadre de la théorie LCAO (Orbitales Moléculaires comme Combinaisons Linéaires des Orbitales Atomiques).
- Elle se limite à l'étude du système π de molécules conjuguées (alternance de liaisons multiples / doublets non liants / lacunes électroniques) comme :



- Le système π s'obtient en faisant interagir les orbitales p (souvent 2p), perpendiculaires au plan du système conjugué, des atomes du système conjugué.

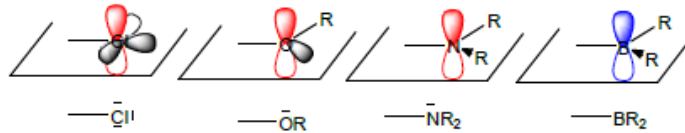
Base d'OA et comptage des électrons participant à un système conjugué

Les atomes participant à un système conjugué sont coplanaires ; ce plan sera selon x,y. Chaque atome fournit une orbitale p perpendiculaire à ce plan, donc pz, susceptible de présenter des recouvrements π avec ses homologues des atomes voisins :



Il y a donc autant d'OA que d'atomes impliqués dans le système conjugué.

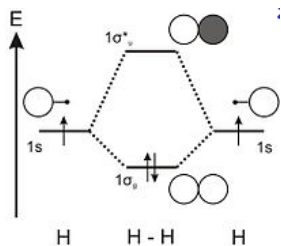
- Les atomes engagés dans des doubles liaisons, C=C, C=O, C=N etc. apportent chacun un électron au système π .
- Les atomes non engagés dans des doubles liaisons fournissent soit un doublet, donc deux électrons, soit une lacune, donc zéro électron au système conjugué. Dans les radicaux, présentant un nombre impair d'électrons, un de ces atomes apporte un électron.



Approximation LCAO

Les orbitales moléculaires peuvent être représentées par des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques.

Ex : H_2



$$\Psi^{OM} = c_A \varphi_A^{OA} + c_B \varphi_B^{OA}$$

Soit H , l'hamiltonien décrivant un électron dans la molécule, l'énergie de cet électron dans l'OM Ψ^{OM} sera donnée par :

$$\varepsilon = \frac{\langle \Psi^{OM} | H | \Psi^{OM} \rangle}{\langle \Psi^{OM} | \Psi^{OM} \rangle}$$

Cette énergie dépend donc des coefficients c_i et est minimale si ces coefficients vérifient que :

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

Le développement de cette équation conduit à résoudre le système d'équations suivant

$$\begin{cases} c_A(H_{AA} - \varepsilon S_{AA}) + c_B(H_{AB} - \varepsilon S_{AB}) = 0 \\ c_A(H_{AB} - \varepsilon S_{AB}) + c_B(H_{BB} - \varepsilon S_{BB}) = 0 \end{cases}$$

avec :

$H_{ij} = \langle \varphi_i^{OA} | H | \varphi_j^{OA} \rangle$, la matrice de H dans la base des OA.

$S_{ij} = \langle \varphi_i^{OA} | \varphi_j^{OA} \rangle$, la matrice de recouvrement des OA.

Le système d'équation admet des solutions non-nulles si le **déterminant**

$$\begin{vmatrix} (H_{AA} - \varepsilon S_{AA}) & (H_{AB} - \varepsilon S_{AB}) \\ (H_{AB} - \varepsilon S_{AB}) & (H_{BB} - \varepsilon S_{BB}) \end{vmatrix} = 0$$

Hypothèses

- On suppose que le système σ (\approx les liaisons simples), qui définit l'enchaînement des atomes, est connu et indépendant du système π étudié.
- On néglige le recouvrement : $S_{ii} = 1$, sinon $S_{ij} = 0$.
- On introduit deux paramètres, α et β , dont on suppose qu'ils suffisent à décrire les énergies des orbitales moléculaires du système π :
 - $H_{ii} = \alpha$ est l'intégrale coulombienne, qui correspond approximativement à l'énergie de l'orbitale atomique 2p du carbone. Elle est donc négative.
 - $H_{ij} = \beta$ est l'intégrale de résonance, négative également. Elle est liée à l'interaction entre les orbitales atomiques 2p d'atomes de carbone voisins. $H_{ij} = 0$ si les atomes ne sont pas liés.
- Pour les atomes autres que le carbone, les paramètres d'énergie sont des combinaisons linéaires de α et β .

Déterminant séculaire, énergies et coefficients

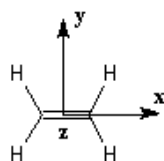
- Avec les hypothèses de Hückel, le déterminant se construit de la façon suivante pour les atomes de carbone :
 - Si n atomes sont impliqués dans le système π étudié, le déterminant est de taille n ,
 - Sur la diagonale apparaissent les termes $\alpha - \varepsilon$,
 - Sur l'emplacement ij (i et j étant le numéro de ligne et de colonne), apparaît β si les atomes i et j sont liés par le système π , 0 sinon,
 - Le déterminant est issu d'une matrice symétrique.
 - L'annulation de ce déterminant conduit à n valeurs de l'énergie ε , éventuellement égales, donc à n énergies d'OM.
 - Les coefficients de chaque OM sont obtenus en remplaçant ε par une valeur solution dans le système d'équation de dimension n .
- Ces n équations ne sont pas indépendantes (du fait de la nullité du déterminant), on en conserve alors $(n - 1)$ choisies arbitrairement, et on ajoute la condition de normalisation :

$$c_{1j}^2 + c_{12}^2 + \dots + c_{1n}^2 = 1$$

(c_{ij} étant le coefficient de l'OA d'indice i au sein de l'OM d'indice j).

Exemple de l'éthylène

Formule brute C_2H_4



2 atomes C hybridés sp^2 .

Chaque atome C participe à 3 liaisons σ :

2 liaisons C-H et 1 liaison C-C.

Pour le système π , il reste 1 e- et 1 orbitale $2p_z$ / C.

Ces 2 C sont voisins, ils sont liés.

Le déterminant de Hückel s'écrit donc :

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

Les solutions sont :

$$\varepsilon_1 = \alpha + \beta ; \varepsilon_2 = \alpha - \beta$$

Pour trouver les OM :

$$\begin{cases} c_A(\alpha - \varepsilon) + c_B(\beta) = 0 \\ c_A(\beta) + c_B(\alpha - \varepsilon) = 0 \end{cases}$$

Si $\varepsilon = \varepsilon_1 = \alpha + \beta$, $c_A = c_B$

Si $\varepsilon = \varepsilon_2 = \alpha - \beta$, $c_A = -c_B$

Avec la normalisation : $c_A^2 + c_B^2 = 1$

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{zA} + 2p_{zB})$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{zA} - 2p_{zB})$$

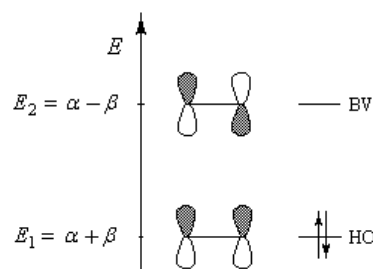
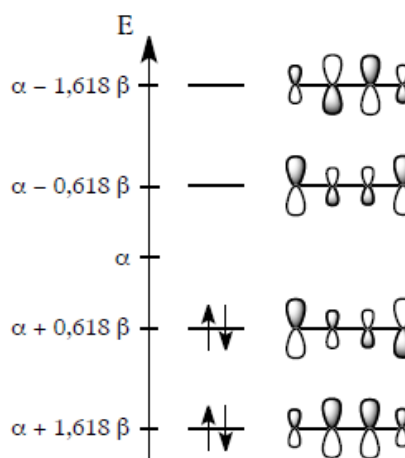


Diagramme d'orbitales moléculaires

Une fois connus les n valeurs d' énergie et les n coefficients associés à chaque orbitale moléculaire, on peut tracer un diagramme d' orbitales moléculaires, c' est-à-dire la répartition énergétique des orbitales moléculaires et leur représentation en fonction des orbitales atomiques.

Il faut placer sur ce diagramme les électrons au sein des orbitales moléculaires. Pour connaître le nombre d' électrons impliqués, on compte 2 électrons par liaison double ou doublet non liant mis en jeu dans le système conjugué, un électron dans le cas d' un électron célibataire.

Exemple pour le buta-1,3-diène (deux doubles liaisons) :



Charges électroniques et indice de liaison

- On peut définir pour chaque atome r du système π une charge électronique :

$$q(r) = \sum_j^n n_j c_{jr}^2$$

avec j le numéro de l'orbitale moléculaire, r le numéro de l'atome, n_j le nombre d'électrons dans l'OM j et c_{jr} le coefficient de l'atome r dans l'OM j .

- On définit également une charge électronique nette sur l'atome r par :

$$q'(r) = n_e(r) - q(r)$$

où $n_e(r)$ est le nombre d'électrons apporté par l'atome r dans le système π .

- L'indice de liaison π entre deux atomes r et s est (avec des notations analogues) :

$$p_{rs} = \sum_j^n n_j c_{jr} c_{js}$$