

Méthode Hückel.

* Elle permet de résoudre le déterminant séculaire que l'on a établi dans la fiche "orbitales moléculaires"

* Hückel fait des approximations:

• $\alpha_i = \langle \phi_i | H | \phi_i \rangle$: intégrale coulombienne : énergie de l'OA

• $\beta_{ij} = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle$: intégrale de résonance : énergie de la liaison

• $S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$: intégrale de recouvrement : recouvrement entre OA

• Approximations: $\alpha_i = \alpha$ pour tout atome
Hückel simple $\beta_{ij} = \beta$ pour $i = j \pm 1$
 $\beta_{ij} = 0$ sinon
 $S_{ij} = \delta_{ij}$

} $\alpha < 0$
 $\beta < 0$
 $S > 0$

* Pour un système avec 2 OA: $\psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2$

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

$$\Rightarrow (\alpha - E)^2 = \beta^2 \quad \Rightarrow \underline{E = \alpha \pm \beta}$$

• $\langle \psi | \psi \rangle = 1 = c_1^2 + c_2^2$

• $\alpha c_1 + \beta c_2 = E c_1 = (\alpha \pm \beta) c_1$

$\Rightarrow \underline{c_1 = \pm c_2}$

$$\langle \psi | \psi \rangle = c_1^2 + c_2^2 = 2c_1^2 = 1 \quad \Rightarrow \quad c_1 = 1/\sqrt{2}$$

$$\Rightarrow \psi^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 + \varphi_2) \quad E^+ = \alpha + \beta$$

$$\Rightarrow \psi^- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 - \varphi_2) \quad E^- = \alpha - \beta$$

* On peut faire l'approximation $S_{ij} = S$ par $i=j+1$

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

$$\Rightarrow (\alpha - E)^2 = (\beta - ES)^2$$

$$\alpha - E = \pm \beta - ES \quad \Leftrightarrow \quad \alpha \mp \beta = E(1 \mp S)$$

$$\Rightarrow E = \frac{\alpha \mp \beta}{1 \mp S}$$

Schrö: $\alpha c_1 + \beta c_2 = \frac{\alpha \mp \beta}{1 \mp S} (c_1 + S c_2)$

$$\Leftrightarrow (\alpha \mp \alpha S - \alpha \pm \beta) c_1 = (S\alpha \mp S\beta - \beta \pm \beta S) c_2$$

$$\Leftrightarrow c_1 (\pm \alpha S \mp \beta) = c_2 (\alpha S - \beta)$$

$$\Leftrightarrow c_1 = \pm c_2$$

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1 = c_1^2 + c_2^2 + 2S c_1 c_2 \Rightarrow c = 1/\sqrt{2(1 \pm S)}$$

$$\Rightarrow \psi^+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\varphi_1 + \varphi_2) \quad E^+ = \frac{\alpha + \beta}{1+S}$$

$$\Rightarrow \psi^- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\varphi_1 - \varphi_2) \quad E^- = \frac{\alpha - \beta}{1-S}$$

⇒ On peut voir qu'avec le recouvrement on obtient une stabilisation plus faible pour l'ON liante.

* Maintenant qu'on connaît les énergies et les coefficients pour les ON on peut les représenter

↳ cf image "ON par Hz"

* Cette méthode permet de le faire par des fragments plus gros ou par des systèmes π conjugués. (avec sym)

⇒ Formule de Coulson

• Polyènes cycliques: $E_i = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2i\pi}{n}\right)$ $i \in \left[-n/2; n/2\right]$.

• Polyènes linéaires: $E_i = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{i\pi}{n+1}\right)$ $i \in \left[1; n\right]$

* Le but étant ensuite de faire interagir les fragments entre eux pour obtenir les ON de molécules

↳ cf "Méthode des fragments"

⇒ On peut aussi expliquer la liaison covalente

↳ par Hz on va plutôt peupler l'ON liante car minimise E_p

⇒ mise en commun des e^- dans une ON située sur les deux atomes

↳ formation liaison