

# LC2 : Méthode de Huckel et applications

Lucie Marpaux

## Element imposé

Formule de Coulson

## Introduction pédagogique

Niveau L3

### Prérequis :

- Equation de Schrodinger
- Mécanique quantique (opérateur, bra-ket, normalisation)
- Orbitales atome hydrogénoïde
- Chimie orbitalaire (OA, OM, diagrammes, recouvrement)

### Difficultés :

- Calculs théoriques
- Résolution de systèmes d'équations
- $\alpha$  et  $\beta$  négatif (abstrait) (depend de la référence prise)
- Passer abstrait à concret

### Activités liées

- TD : Application de la méthode de Huckel à des molécules plus complexes (éthanal, butadiène)
- TP : Utilisation du logiciel Hulis pour des calculs

### Biblio :

- Chaquin
  - Jean et Volatron
- Blabla peda : Evaluation diagnostique

# Introduction

On part de résultats expérimentaux puis on essaye de les interpréter. Ici on va faire l'inverse. Avant : diagramme orbitalaire mais pas avec des niveaux d'énergie. On va ici chercher les niveaux d'énergie et les coefficients

## 1 Position du problème

### 1.1 Equation de Shrodinger

Donne l'équation de Shro

### 1.2 Approximations

Approximation de Born Oppenheimer :  $\Psi(r, R) = \phi_{el}(r)\Xi_N(R)$

Approximation orbitalaire :  $\phi(e1, e2...) = \phi_1(e1)\phi_2(e2)...$   $\phi$  = orbitales moléculaires (OM)

Théorie LCAO :  $\phi_i = \sum c_j \Xi_j$

## 2 Méthode de Huckel

Calcul pour des systèmes  $\pi$  conjugués

### 2.1 Déterminant séculaire

$H\Psi = E\Psi$   $H = \sum h_{ij}$   $h_{ij} = E\phi_i$  On remplace  $\phi$

On projette sur  $\langle \Xi_k |$

On note  $\langle \Xi_k | h | \Xi_j \rangle = h_{k,j}$   $\langle \Xi_k | X | \Xi_j \rangle = S_{k,j}$

Écrit en forme de matrice puis déterminant séculaire (car )

### 2.2 Méthode de Huckel simple

Butadiène dessin avec orbitales

$h_{jj} = \alpha$  (intégrale coulombienne)  $h_{jk} = \beta$  (intégrale de résonance) Si j et k adjacent  $h_{jk} = 0$  si non adjacent  $S_{j,k} = \delta_{jk}$

### 2.3 Paramètres

Paramètre de la méthode de Huckel selon l'élément (intégrale coulombienne et résonance)

$\alpha = h_{ij} = \langle \Xi_j | h | \Xi_j \rangle$  Alpha et beta négatifs

## 3 Applications

### 3.1 Calcul pour l'éthène

$H_2C=CH_2$  avec numéro des atomes 1 sur le premier carbone et 2 sur l'autre Déterminant séculaire résolution  $x = \pm 1$

Détermination des coefficients

Tracé diagramme

### 3.2 Formule de Coulson

Polyène linéaire  $C_nH_{n+2}$

Cercle de Frost

## 4 Conclusion

Ouverture sur Huls

## 5 Question

- A quoi correspond le  $H$  ?  $\hbar^2 k^2 / 2m \Delta$
- C'est quoi une fonction d'onde ?
- Ca correspond à quoi physiquement ? Module du carré donne densité de présence (seul pas vraiment de sens physique)
- Cyclobutadiène stable ? Non car antiaromaticité
- Aromaticité de Huckel ?
- Niveau d'énergie pour  $n$  aromatique ? Celui du benzène, 3 liantes, 3 antiliantes
- Que mettre en place pour palier à la difficulté calculs théoriques ? Essayer d'être clair et exemple et TD pour manipuler et comprendre (pas trop à s'en préoccuper en pratique)
- Pourquoi on se limite aux orbitales frontière ? Fukui
- Justification ? Orbitales loin en énergie
- Si on ajoute un oxygène comment on évolue ?
- Géométrie cyclobutadiène ? Rectangle
- Niveau L2 comment se débarrasser des bra-ket ?
- Pourquoi alpha et beta négatif ? car énergie de stabilisation électrostatique
- Énergie de résonance et comment on la calcul ?

## 6 Retour

Faire plus appliqué (faire plus la partie application) : enlever la première partie car faite dans hydrogène. Faire Diels Alder racine nième de l'unité (car matrice circulante) TD : ajouter étude de réaction chimique appliquée (Diels Alder ou autre)