

LC-2 Méthode de Huckel

Lise Boutenègre & Raphaël Rullan

| Élément imposé – Méthode de Coulson

Introduction Pédagogique

| Niveau : L3

Pré-requis

- Mécanique quantique : équation de Schrodinger dépendance temporelle, résolution dans des cas simples (puits de potentiel, marche de potentiel). **L2**
- Orbitales moléculaires : méthode des fragments, orbitales moléculaires d'une molécule A_3 linéaire, méthode LCAO. **L2**
- Théorème de Fukui **L2**
- Diagramme orbitalaire **L2**
- Notation Bra-Ket **L3**
- Diagonalisation de matrice **L2**
- Utilisation de sommes en mathématiques
- Décompte électronique pour des molécules conjuguées **L2**
- Réaction de Diels-Alder **L2**

Difficultés

- Aspect très calculatoire et mathématique de la leçon
- Comprendre les différentes approximations faites, savoir les justifier et les simplifications appliquées. Comprendre les limites
- Appliquer à un système réel et aux réactions.

Applications

- **TP num** : Activité numérique sur différentes molécules. Introduction à Gaussian
- **TP** : Réaction de Diels Alder entre le 2,4-Hexanediol et l'anhydride maléique
- **TD** : Application à la réaction de Diels Alder.

| **Objectifs** – Que les élèves comprennent la méthode à appliquer pour différents systèmes et qu'ils puissent le faire.

Introduction

Remarque – Je pense qu'il y a plusieurs façon d'aborder cette leçon : soit on fait une leçon très théorique où on fait les calculs depuis l'équation de Schrodinger comme Valentin, ou alors on applique directement à un exemple. On met en prérequis les calculs et juste on applique. Dans les deux cas on la met au niveau L3 ce n'est plus au programme de PC*. Je pense qu'il faut mettre la modélisation au centre du discours

Vous avez vu dans vos cours précédent les orbitales moléculaires. On a déjà commence à aller plus loin. Au-delà de la description, on essaye maintenant de comprendre et de prévoir. On rentre dans le domaine de la modélisation. La modélisation en physique chimie et notamment en chimie est une science à part entière et est devenue une pratique courante dans le monde de la chimie. En effet, cet outil est à la fois un outil de prédiction, d'exploration et d'explication ce qui le rend de nos jours, indispensable dans la publication de papiers (il est rare de voir un papier de chimie organique sans modélisation par exemple). Cependant c'est également un outil très varié, présentant de nombreuses méthodes et approches. On va s'intéresser à une approche simple, tellement simple qu'elle n'est finalement plus utilisé car supplantée par d'autres.

Remarque – Je pense qu'on peut trouver des jolies utilisations de vulgarisation sur internet pour l'intérêt de la simulation. On peut montrer des molécules qui gigotent avec de la MD pour motiver les élèves.

Objectifs – L'objectif de cette méthode est : pour certains systèmes calculer les énergies associées aux molécules. On part pour cela de l'équation de Schrodinger stationnaire. Pas de résolution temporelle ici.

Néanmoins, on sait que pour résoudre l'équation de Schrodinger, il faut faire un certain nombre d'approximations.

$$i\hbar \frac{\partial \phi}{\partial t}(r, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \phi(r, t) + V(r, t) \phi(r, t) \quad (1)$$

que l'on peut écrire en la prenant indépendante du temps et en prenant en compte les différentes composantes du système :

$$H = -\sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \Delta_A + \frac{1}{2} \sum_{A,B=1}^N \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (2)$$

1 Approximations à faire en vue de l'application

1 Application de Born Oppenheimer

On commence par utiliser l'approximation de Born-Oppenheimer :

$$H_{el} \Phi = E_{el} \Phi \quad (3)$$

On considère que les mouvements des électrons sont beaucoup plus rapides que ceux des noyaux et que du coup ils se meuvent dans le champ des noyaux immobiles. On découple alors partie électronique et partie nucléaire de la fonction d'onde.

$$\phi(r_1, \dots, r_n, R_1, \dots, R_N) = \phi_e(r_1, \dots, r_n) \times \phi_N(R_1, \dots, R_N) \quad (4)$$

L'hamiltonien du système est :

$$H_{el} = -\frac{1}{2}(\delta(1) + \delta(2)) - \left(\frac{1}{r_{1a}} + \frac{1}{r_{2a}} + \frac{1}{r_{1b}} + \frac{1}{r_{2b}} \right) + \frac{1}{r_{12}} \quad (5)$$

Le premier terme correspond aux énergies cinétiques des électrons. Le second correspond au potentiel électrostatique entre les deux électrons et les noyaux 1 et 2. Le dernier terme est le terme de répulsion électrostatique entre deux électrons. C'est ce terme qui n'est pas calculable. On a donc :

$$H_{el} = \left(-\frac{1}{2}\delta(1) - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}} \right) + \left(-\frac{1}{2}\delta(2) - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{2b}} \right) + \frac{1}{r_{12}} \quad (6)$$

$$H_{el} = h(1) + h(2) + V(12) \quad (7)$$

2 Approximation monoélectronique

On fait ensuite pour pouvoir continuer l'approximation monoélectronique :

$$V(1, 2) = v(1) + v(2) \quad (8)$$

Avec $v(1)$ et $v(2)$ qui traduisent chacun la répulsion moyenne ressentie par un électron (des autres électrons et du noyau). On n'a pas forcément la nécessité d'explicitier $v(1)$ et $v(2)$. On peut alors réécrire le hamiltonien final :

$$H_{el} = \sum_{i=1}^n h_i(r_i) \quad (9)$$

Cela revient donc à écrire Φ sous la forme d'un déterminant de Slater de fonctions d'ondes monoélectroniques $\phi_i(r_i)$ associées à un électron.

$$\Phi(r_1, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} |\phi_i(r_i)| \quad (10)$$

Les fonctions ϕ_i sont appelées orbitales moléculaires et sont solutions de l'équation de Schrodinger monoélectronique :

$$h_i \phi_i(r_i) = \epsilon_i \phi_i(r_i) \quad (11)$$

L'énergie E de la fonction d'onde totale pour le système est alors :

$$E = \sum_{i=1}^n \epsilon_i \quad (12)$$

3 méthode LCAO

On se place alors dans le cadre de l'approximation LCAO (CLOA) qui nous donne que : chaque OM est une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (OA) centrées sur les atomes :

$$\phi_i = \sum_k c_{ik} \chi_k \quad (13)$$

On projette l'équation de Schrodinger moléculaire électronique sur une orbitale χ_k alors :

$$\langle \chi_k | h \left| \sum_j c_{ij} \chi_j \right\rangle = \epsilon_k \left\langle \chi_k \left| \sum_j c_{ij} \chi_j \right\rangle \right. \quad (14)$$

Ce qui se réécrit :

$$\sum_j c_{kj} h_{kj} = \sum_j c_{kj} \epsilon_i S_{kj} \quad (15)$$

Avec :

— $h_{kj} = \langle \chi_k | h | \chi_j \rangle$. Qui correspond à l'intégrale de résonance lorsque (ab) et coulombienne si (aa).

On note ici, $h_{ab} = \langle \chi_a | h | \chi_b \rangle$ et $h_{aa} = \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle$

— $S_{kj} = \langle \chi_k | \chi_j \rangle$ qui correspond à l'intégrale de recouvrement. On a $S_{jj} = \langle \chi_j | \chi_j \rangle = 1$

Si on projette l'équation de Schrödinger sur chacune des orbitales on obtient un système d'équations qui forme le déterminant séculaire :

$$|h_{ij} - \epsilon_i S_{ij}| = 0 \quad (16)$$

C'est la résolution de ce déterminant qui permet d'obtenir l'énergie de la molécule. En utilisant la condition de normalisation et le déterminant on a trouvé les coefficients. Condition de normalisation :

$$\sum_j \sum_k c_{ij} c_{ik} S_{jk} = 1$$

(17)

| Remarque — Appuyer sur le fait que l'approximation réside dans la troncature de la somme.

2 La méthode de Huckel

1 Présentation générale

On introduit dans la méthode de Hückel le formalisme suivant :

— $\alpha = H_{ii}$ qui est l'intégrale coulombienne : énergie d'un électron occupant l'orbitale considérée de l'atome isolé.

— $\beta = H_{ij}$ qui est l'intégrale de résonance, qui vaut H_{ij} si les atomes sont adjacents et 0 sinon.

— $S_{ij} = \delta_{ij}$ qui est l'intégrale de recouvrement.

Attention, il ne faut pas oublier que α et β sont négatifs. Pour les hétéroatomes on a différentes valeurs de α et β .

La méthode à appliquer pour utiliser cette méthode est toujours la suivante :

1. Dessiner la molécule et numéroter les atomes
2. Déterminer le nombre d'électrons qui sont délocalisés
3. Ecrire le déterminant séculaire du système
4. Trouver les valeurs propres du système
5. A l'aide de l'expression des énergies et des différentes conditions (normalisation) on trouve les coefficients des atomes

2 Application à la détermination de l'énergie

Remarque — Je pense qu'on peut partir sur le diagramme orbitalaire du radical allyle. On le construit pas à pas et comme ça on pourra faire le lien avec ce que l'on construit.

On va montrer comment on peut appliquer cette méthode là à l'étude de molécules. On va prendre pour exemple le radical allyle.

Remarque — Pourquoi cet exemple ? Je trouve que c'est plus intéressant que l'éthylène, ce n'est pas trop long et c'est bien détaillé dans le volatron vol.2 p.173. On peut parler des deux aspects

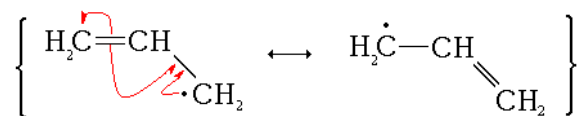


Figure 1 – Molécule radical d'allyle

Remarque — Je propose qu'à la place de prendre le radical on prenne le carbocation utilisé dans la réaction de Diels-Alder à la fin. Cela permet d'avoir un fil rouge. Les deux sont possibles. Ça ne change à priori rien. Voir fin.

On fait le décompte électronique : il y a 2 électrons pi dans la double liaison et 1 électron célibataire. On a donc 3 électrons pi délocalisés. On écrit maintenant le déterminant séculaire :

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

On pose :

$$x = \frac{\alpha - \epsilon}{\beta} \quad (18)$$

Ce qui conduit à :

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

L'équation associée est :

$$x(x^2 - 1) - x = x^3 - 2x = x(x^2 - 2) = 0 \quad (19)$$

Les racines sont :

$$x_1 = -\sqrt{2} \quad (20)$$

$$x_2 = 0 \quad (21)$$

$$x_3 = \sqrt{2} \quad (22)$$

On peut donc déduire les énergies associées à ces solutions :

$$\epsilon_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta \quad (23)$$

$$\epsilon_2 = \alpha \quad (24)$$

$$\epsilon_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta \quad (25)$$

Il ne faut pas oublier ici que les facteurs α et β sont négatifs donc $\epsilon_1 < \epsilon_2 < \epsilon_3$. On a donc une orbitale liante, une antiliante et une non liante.

On peut s'intéresser aux coefficients des orbitales.

3 Application à la détermination des coefficients orbitales

Si on projette sur le déterminant séculaire les coefficients :

$$\begin{pmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

On obtient ainsi un système d'équations :

$$\begin{cases} xc_1 + c_2 = 0 \\ c_1 + xc_2 + c_3 = 0 \\ c_2 + xc_3 = 0 \end{cases} \quad (26)$$

On considère maintenant pour les différents x possibles. Pour x_1 :

$$\begin{cases} -\sqrt{2}c_1 + c_2 = 0 \\ c_1 - \sqrt{2}c_2 + c_3 = 0 \\ c_2 + \sqrt{2}c_3 = 0 \end{cases} \quad (27)$$

On a un système à trois équations linéaires à trois inconnues. Deux seulement sont indépendantes. La condition de normalisation peut apporter la dernière permettant la résolution. On obtient :

$$c_2 = \sqrt{2}c_1 \quad (28)$$

et :

$$c_2 = \sqrt{2}c_3 \quad (29)$$

D'où l'on a :

$$c_1 = c_3 \quad (30)$$

On peut alors re-écrire l'orbitale π_1 :

$$\pi_1 = c_1(p_1) + c_2(p_2) + c_3(p_3) = c_1(p_1 + \sqrt{2}p_2 + p_3) \quad (31)$$

La condition de normalisation implique que :

$$\langle \pi_1 | \pi_1 \rangle = 1 \quad (32)$$

Ce qui implique que :

$$c_1^2(1^2 + 2 + 1) = 1 \quad (33)$$

Soit $c_1 = \frac{1}{2}$. On peut alors en déduire les valeurs des différents coefficients :

$$c_2 = \frac{\sqrt{2}}{2} \quad (34)$$

$$c_3 = \frac{1}{2} \quad (35)$$

D'où :

$$\pi_1 = \frac{1}{2}(p_1 + \sqrt{2}p_2 + p_3) \quad (36)$$

On trouve une orbitale totalement liante parce que tous les coefficients sont du même signe. On peut faire ça pour les deux autres π (les démonstrations seront laissées en exercice aux lecteurs).

$$\pi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 - p_3) \quad (37)$$

qui correspond à une OM non liante. et :

$$\pi_3 = \frac{1}{2}(p_1 - \sqrt{2}p_2 + p_3) \quad (38)$$

qui correspond à une OM anti-liante. On peut représenter les orbitales de la façon suivante : Ce sont les

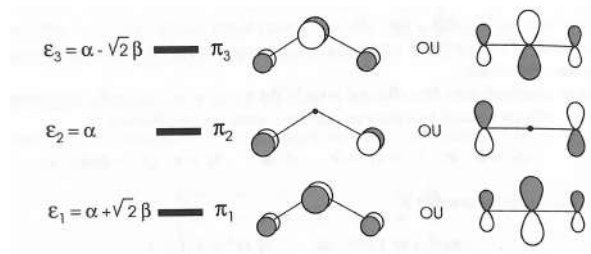


Figure 2 – orbitales moléculaires du radical allyle

formes d'orbitales qu'on pourrait retrouver en utilisant la théorie LCAO et la méthode des fragments. On peut ainsi avoir une quantification énergétique. On peut utiliser Hulis pour modéliser les orbitales et ainsi comparer nos résultats. Ça marche bien et ça permet d'illustrer. Ça permet d'ouvrir sur les modélisations.

Remarque – On appuie sur le fait que ce soit ça que les élèves doivent savoir faire.

Remarque – Si l'élément imposé impose de parler de symétrie alors utiliser l'exemple du butadiène. C'est développé dans le Volatron vol.2 p.179

3 Application à la réaction de Diels-Alder

Remarque – Cette partie dépend beaucoup de l'élément imposé. On peut s'en servir pour parler : formule de Coulson (Lilian + Chaquin p.66), charge partielle des atomes (Volatron vol.2 p.195)

On a vu comment on pouvait faire les calculs pour une molécule simple. On va pouvoir maintenant appliquer cela à des molécules plus complexes et pour l'étude de réactions que vous ferez vous même en TP et que vous avez déjà vu précédemment. On va étudier la réaction de Diels-Alder entre notre molécule en C3 et le cyclopentadiène (**Exemple du premier DS de Margaux**).

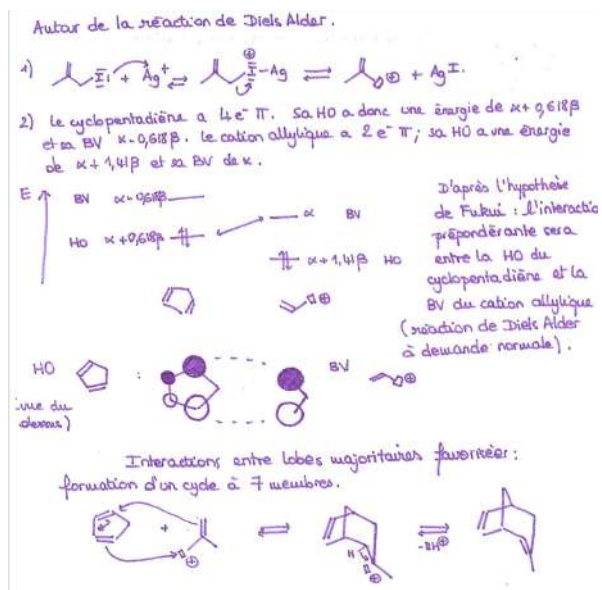


Figure 3 – Réaction de Diels-Alder Margaux

Remarque — Attention, le résultat n'est pas forcément celui d'une Diels-Alder classique mais c'est intéressant parce que ça questionne la définition d'une réaction de Diels-Alder. C'est un exemple particulièrement intéressant.