

# LG n°4 : Méthode de Hückel simple, applications (hors réactivité)

## Prérequis :

- Molécules diatomiques
- Modèle de Lewis
- Spectroscopie

## Bibliographie :

- Jean et Vollatron
- HP PC/PC\*
- NTA blanc

**Introduction :** Molécule de H<sub>2</sub>

## I Cadre d'étude

### 1 Molécules étudiées

Adapté pour les molécules ayant un système  $\pi$  conjugué plan.

### 2 Approximations fondamentales

#### a Approximation de Born Oppenheimer

$m_{\text{Noyaux}} \gg m_{\text{électrons}} \implies \psi(\vec{R}, \vec{x}) = \chi(\vec{R})\varphi_{el}(\vec{x}; \{\vec{R}_n\})$  On néglige le mouvement des noyaux par rapport au barycentre de la molécule.

#### b Approximation orbitale/monoélectronique

$\varphi_{el}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n; \{\vec{R}_n\}) = \prod_i \varphi_{el,i}(\vec{x}_i; \{\vec{R}_n\})$  On néglige toute la corrélation et les effets de couplage électronique.

#### c Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques (CLOA)

$$\varphi_{el,i}(x_i; \{\vec{R}_n\}) = \sum_j c_{i,j} \chi_j$$

† C'est une approximation uniquement si la base est tronquée.

○

## II Obtention des énergies et forme des O.M.

### 1 Déterminant séculaire

Construction de la matrice de H :

- $\langle \chi_i | \hat{H} | \chi_i \rangle = H_{ii} = \alpha = -10,5 \text{ eV}$  intégrale coulombienne, énergie d'un électron dans une orbitale p du carbone
- $\langle \chi_i | \hat{H} | \chi_j \rangle = H_{ij} = \beta = -0,72 \text{ eV}$ , pour liaison carbone-carbone, intégrale de résonance
- $\langle \chi_i | \chi_j \rangle = S_{ij} = \delta_{ij}$  Recouvrement nul sauf pour l'atome lui même, le recouvrement est en fait compris dans le terme de l'intégrale de résonance.

$$|(\hat{H} - E\hat{S})(C_i)| = 0$$

† Le déterminant séculaire est toujours symétrique, attention aux systèmes cycliques

† On peut introduire  $\frac{\alpha - E}{\beta} = x$  pour simplifier les calculs

† On peut parler des hydrocarbures alternants qui divisent par deux le problème

### 2 Résolution pour l'éthylène, le butadiène

Calculs des coefficients, énergies, dessin des O.M.

### 3 Hétéroatomes

Décompte des électrons. Calculs pour le méthanal en redéfinissant  $\alpha_O$  et  $\beta_{CO}$ .

† On peut parler du groupement méthyle si on se sent à l'aise

○

## III Applications

### 1 Caractéristiques énergétiques des molécules étudiées

Formules de Coulson, énergie du système  $\pi$ , énergie de résonance  $\implies$  aromaticité, diagramme de Frost Musullin

### 2 Caractéristiques électroniques

Indice de liaison, charge, charge effective, moment dipolaire

○

**Conclusion :** Calculs quantitatifs mais simple, symétrie des niveaux  $\implies$  Hückel étendu :  $S_{ij} \neq \delta_{ij}$ , écart HO, BV, même énergie pour le cis et le trans butadiène.

Wolzburg Helmoltz  $\implies$  calcul de  $\beta_{ij}$