

Manuel d'utilisateur

Version 1.01 Mai 2011 S. Humbel, iSm2, Univ. Paul Cézanne

Présentation générale

HuLiS est une applet Java développée à l'iSm2 à Marseille.

Elle permet d'effectuer des calculs de structures électroniques dans le cadre de la méthode de Hückel simple. De plus, cette applet permet de relier le calcul Hückel à la mésomérie entre structures de Lewis, par le calcul des coefficients et poids des structures.

HuLiS est distribuée gratuitement soit par accès sur le site web www.hulis.free.fr, soit par téléchargement depuis le site (standalone). La version en téléchargement diffère de la version en ligne par 3 aspects:

- Elle à la capacité de tourner hors d'un navigateur
- Elle à des fonctionnalités additionnelles (undo/redo, tutoriel robotisé, capacité à sauvegarder des fichiers)
- Elle est pour l'instant bridée dans le temps en général nous la générons pour une durée de 18 mois. Des versions + durables peuvent être demandées.

Nota : HuLiS tourne par défaut en anglais, mais si le langage du système d'exploitation est français, italien ou arabe, HuLiS bascule sur la langue correspondante. Le choix de la langue reste modifiable.

La fenêtre HuLiS contient 5 zones remarquables notées sur la figure 1.



Figure 1 : Zones remarguables de HuLiS

Un bouton est grisé si son utilisation ne correspond pas au contexte.

Présentation individuelle des Zones

1. Barre de tâches

Bien que discrète, elle donne des informations importantes à l'utilisateur, permettant notamment la prise en main initiale de l'applet.

2. Barre de menu

Elle permet d'accéder à des fonctionnalités "bonus" de l'applet (undo/redo, sauvegarde de fichier, mode expert, choix de la méthode de calcul de la mésomérie, génération automatique de structures de Lewis, robot de tutoriel, changement de langue). Cette barre est partiellement bridée dans la version en ligne pour des raisons techniques.

3. Fenêtre d'application

Contient les onglets du dessin de la molécule (ou de la structure mésomère) avec le diagramme énergétique correspondant: orbitales et remplissage électronique. Le survol à la souris d'un atome ou d'une liaison affiche le paramétrage associé.

Un clic sur un niveau énergétique permet l'affichage de l'orbitale correspondante. Un second clic l'efface (bascule). Quand une orbitale est à l'écran, son survol affiche son coefficient pour l'atome survolé.

4. Méthode de Hückel

La partie gauche (bleue) rassemble les outils pour construire une molécule pour un calcul Hückel et en récupérer le résultat. Le survol d'un bouton permet l'affichage de sa fonction. Lorsqu'un bouton est sélectionné, la barre d'état donne l'aide nécessaire. Ici une brève liste des boutons est donnée et l'accent est mis seulement sur des fonctionnalités particulières.

Nota : conformément à la délocalisation électronique les liaisons π d'une structure donnée pour un calcul Hückel simple (appelée "structure délocalisée") sont toutes représentées par des pointillés. C'est le calcul des indices de liaisons π qui indique à l'utilisateur la nature simple ou double de la liaison.

• Créer, Modifier, Supprimer sont utilisés pour construire la molécule.

Le bouton "**Modifier**" permet de changer le paramétrage Hückel. Après sélection de ce bouton, un clic sur un atome ou sur une liaison ouvre un panneau permettant ce changement. Ce changement est spécifique et ne vaut que pour l'atome (ou la liaison) sélectionné(e). Des paramétrages par défaut sont proposés (built-in), avec un choix raisonnable d'atomes. Les valeurs sont modifiables.



Figure 2 : Modification de paramétrage (a) pour un atome; (b) pour une liaison.

- [] ou [+] incrémente ou décrémente la charge totale de la molécule.
- Déplacer, Tourner, Ordonner sont utilisés pour la présentation de la molécule.

Le bouton "**Ordonner** " permet de changer l'ordre des atomes. L'applet est bloquée tant que tous les atomes n'ont pas été cliqués. L'ordre résultant est l'ordre dans lequel les atomes ont été cliqués.

• Trois cases à cocher (boutons "radios") Numérotation Paramètres Charges

Elles permettent l'affichage des informations correspondantes.

• Résultats ouvre un pop up en fond bleu avec le texte des résultats Hückel.

Ce texte est particulièrement soigné pour permettre une lecture efficace des input/output.

- Supprimer tout vide la fenêtre centrale et réinitialise HuLiS.
- Quitter (standalone seulement) ferme la fenêtre et quitte l'application.

5. Mésomérie / Structures de Lewis

La partie droite (orange) rassemble les outils pour construire des structures de Lewis de la molécule et récupérer la caractérisation de leur interaction.

Le survol d'un bouton permet l'affichage de sa fonction. Lorsqu'un bouton est sélectionné, la barre d'état donne l'aide nécessaire. Ici une brève liste des boutons est donnée et l'accent n'est mis que sur des fonctionnalités particulières.

Nota : conformément à la notion de structure mésomère, et *a contrario* de la notion de délocalisation électronique π , les structures de Lewis sont représentées par des simples ou doubles liaisons ainsi que par des doublets libres localisés sur des atomes. C'est l'interaction entre ces formes mésomères qui donne lieu à la délocalisation π , donc à la mésomérie. HuLiS permet de calculer les coefficients de cette interaction, et d'obtenir les poids de chaque structure mésomère.

Nota bis: HuLiS cherche à faire correspondre la vision délocalisée (Hückel) et la vision localisée (Lewis) selon 2 stratégies possibles: (1) Selon la similitude de fonction d'onde (HL-P) [1] ; c'est la méthode la plus précise mais peut être lente pour des systèmes étendus et/ou présentant un grand nombre de formes mésomères. (2) Selon la similitude énergétique (HL-Cl)[2]; c'est l'approche la plus rapide mais la moins précise.

• Créer est utilisé pour construire une structure mésomère

Ce bouton recopie le squelette nu de la molécule. Les charges sur les atomes au départ correspondent au Z^{effectif} de chaque atome. Le schéma en liaisons, radicaux et paires libres est à définir par le bouton "Liaison /Electr."

• Liaison / Electr. utilisé pour définir la structure électronique localisée de la structure mésomère active par clic sur un élément.

Sur un atome, par des clics successifs on change son nombre d'électron selon la série $1 \rightarrow 2 \rightarrow 0 \rightarrow 1$ etc.

Sur une liaison on change son indice de liaison π selon la suite **simple** -> **double** -> **simple** -> etc (il n'y a pas de liaison triple dans HuLiS).

A chaque modification d'électron ou de liaison la charge sur les atomes est recalculée.

HuLiS signale si la structure mésomère existe déjà. En HL-CI le poids de la structure se réparti sur les structures redondantes. En HL-P, la dernière structure redondante créée est rejetée.

¹ Y. Carissan, D. Hagebaum-Reignier, N. Goudard, S. Humbel *Hückel-Lewis-Projection Method: A "Weights Watcher" for Mesomeric Structures:* J. Phys. Chem. A. **2008**, 112 (50), 13256–13262

² S. Humbel Getting the Weights of Lewis Structures out of Hückel Theory: Hückel–Lewis Configuration Interaction (HL-CI) J. Chem. Educ. **2007** 84, 1056-1061

• Résultats ouvre un pop up en fond orange avec le texte du calcul de mésomèrie.

Exemple mésomérie de l'acroléine



Figure 3 : Popup de résultats de mésomérie pour l'acroléine. Dans ce calcul 2 structures mésomères sont actives parmi les 3 qui ont été dessinées. Puisque les 2 méthodes sont actives, les informations relatives aux 2 méthodes sont affichées. Si une seule méthode est utilisée, seules ses informations sont affichées.

Nota : le taux de fiabilité (τ) correspond au taux de similitude entre la fonction d'onde de mésomérie et la fonction d'onde de Hückel ($\tau = \langle \Psi_{\text{mésomérie}} | \Psi_{\text{Hückel}} \rangle$). Il est donné en %. Il ne peut être calculé que si la méthode HL-P est active. Dans le cas contraire, la mention Na % est affichée.

• Curseur II se présente comme ci contre.

Il permet de sélectionner une partie seulement des structures mésomères dessinées. Les structures sont classées selon leurs énergies, seules les structures d'énergie inférieure à la valeur "seuil" (indiquée par le curseur) sont actives. Le chiffre entre parenthèse en rouge donne le nombre de structures ayant cette énergie dans le cadre de la méthode de Hückel (dégénérescence).



Nota : La différence entre l'énergie de la structure délocalisée (calcul Hückel) et celle de la structure mésomère la plus basse donne l'énergie de résonance.

• Supprimer 1 efface la structure mésomère courante (à l'écran).

• **Supprimer mésomérie** efface toutes les structures mésomères et retourne au calcul Hückel.

Remarques spécifiques

1. On peut accéder aux résultats du calcul Hückel fait sur une structure localisée particulière :

On sélectionne son onglet

On clique sur le bouton Résultats de la zone Hückel, ce qui ouvre le popup fond bleu correspondant. Le hamiltonien présente des zéros sur les liaisons simples, ce qui conduit aux orbitales localisées.

On peut voir les orbitales localisées par clic sur le niveau énergétique correspondant. Les charges et indices structuraux sont aussi calculés.

2. Les structures biradicalaires sont par défaut des singulets de spin.

Une liaison verte est dessinée. Dans sa version actuelle on ne peut avoir qu'un seul couplage de ce type. Donc pas plus de 3 électrons célibataires. En mode expert, un bouton "Couple" permet d'ajuster le couplage dans de (rares) cas pathologiques.

Ces structures biradicalaires sont utiles par exemple dans le benzène (structures de Dewar).

3. Liaisons chimique, forme covalente, formes ioniques.

La liaison chimique entre deux atomes A — B concerne en principe deux électrons appariés dans une orbitale liante. Ceci reste valable pour les liaisons π . On peut montrer que si l'orbitale π =(p_A+p_B) est bioccupée, la liaison décrite inclus

- la forme covalente (A••B)
- et les formes ioniques
 - A(-) (+)B où (p_A est bioccupée)
 - \circ A(+) (–)B où (p_B est bioccupée)

Ajouter des formes ioniques pour une telle liaison revient donc à introduire discrètement des redondances. Ces redondances conduisent à des résultats non crédibles, et en général bien identifiables (poids négatifs).

La liaison verte que l'utilisateur peut créer entre deux sites radicalaires n'inclus que la forme covalente. On peut (doit) donc compléter cette liaison avec les formes ioniques correspondantes. Une seule liaison verte peut être définie dans HuLiS.