

Modèle de Hückel étendu appliqué au calcul de la structure électronique de petites molécules

E. Fromager

1 Introduction

L'objectif du TP est d'implémenter un modèle de Hückel étendu afin d'étudier la structure électronique de petites molécules telles que H_2 , LiH , H_2O et C_6H_6 . Le programme obtenu permettra d'appréhender la notion d'hybridation orbitale et de déterminer des géométries d'équilibre qui seront alors comparées à l'expérience.

2 Théorie

Dans la méthode de Hückel étendu, une orbitale moléculaire $\psi(\mathbf{r})$ est décomposée dans une base minimale d'orbitales atomiques normées mais non orthonormées $\chi_i(\mathbf{r})$:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N C_i \chi_i(\mathbf{r}), \quad (1)$$

et les coefficients C_i , qui sont regroupés dans un vecteur colonne C comme suit

$$C = \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_N \end{bmatrix}, \quad (2)$$

sont obtenus en appliquant le principe variationnel

$$\frac{\partial E}{\partial C^T} = 0, \quad (3)$$

où C^T est la transposée de C et E l'énergie associée à $\psi(\mathbf{r})$ soit

$$E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{C^T H C}{C^T S C}. \quad (4)$$

Les matrices hamiltonienne H et de recouvrement orbitalaire S sont définies comme suit

$$\begin{aligned} H_{ii} &= \varepsilon_i, \\ H_{ij} &= \frac{1}{2}K(\varepsilon_i + \varepsilon_j)S_{ij} \quad i \neq j, \\ S_{ij} &= \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \int d\mathbf{r} \chi_i(\mathbf{r})\chi_j(\mathbf{r}), \end{aligned} \tag{5}$$

où K est un paramètre dont une valeur usuelle est 1.75 [1]. D'après les équations (3) et (4), le principe variationnel prend la forme d'une équation aux valeurs propres que l'on propose de résoudre numériquement dans la suite:

$$\boxed{(H - ES)C = 0.} \tag{6}$$

3 Méthode de Newton

On considère dans la suite la résolution, par une méthode itérative dite de Newton, de l'équation aux valeurs propres (6). Elle consiste à choisir une orbitale moléculaire de départ caractérisée par un vecteur colonne C_0 , vérifiant la condition de normalisation $C_0^T S C_0 = 1$, et à développer l'énergie au deuxième ordre autour de C_0 soit

$$\begin{aligned} C &= C_0 + P\Delta C, \quad P = 1 - C_0 C_0^T S, \\ E &\approx E_0 + \frac{1}{2} \left((E_0^{[1]})^T \Delta C + \Delta C^T E_0^{[1]} \right) + \frac{1}{2} \Delta C^T E_0^{[2]} \Delta C, \end{aligned} \tag{7}$$

$$E_0 = C_0^T H C_0, \quad E_0^{[1]} = 2(H - E_0 S)C_0, \quad E_0^{[2]} = 2P^T(H - E_0 S)P.$$

Le principe variationnel $\frac{\partial E}{\partial \Delta C^T} = 0$ permet de trouver le pas ΔC :

$$\Delta C = -\left(E_0^{[2]}\right)^{-1} E_0^{[1]}, \tag{8}$$

et donc de remettre à jour C_0

$$C_0 \rightarrow C_0 + P\Delta C, \tag{9}$$

pour l'itération suivante, et ce jusqu'à ce que le gradient $E_0^{[1]}$ soit nul. Le calcul est alors convergé. On peut montrer [2] que la remise à jour de C_0 , normalisation comprise, prend la forme simple suivante :

$$\boxed{C_0 \rightarrow C'_0 = (H - E_0 S)^{-1} S C_0 \rightarrow C_0 = \frac{C'_0}{\sqrt{C_0'^T S C_0'}}.} \quad (10)$$

L'objectif du TP est d'implémenter cette expression. Notons que la méthode décrite dans l'équation (10) est aussi connue sous le nom de méthode de Rayleigh.

(11)

4 Applications

Les matrices hamiltonienne et de recouvrement suivantes proviennent des Refs. [3] et [4]. Les énergies sont données en unités atomiques.

4.1 H₂

Les orbitales 1s de chaque atome d'hydrogène sont considérées. La distance entre les deux atomes est notée R .

$$\varepsilon_{1s} = -0.5, \quad S = \begin{bmatrix} 1 & s \\ s & 1 \end{bmatrix}, \quad s = (1 + \rho + \frac{1}{3}\rho^2)e^{-\rho}, \quad \rho = 1.24R$$

4.2 LiH

L'orbitale 1s de l'atome d'hydrogène et l'orbitale 2s du lithium sont considérées.

$$\varepsilon_{1s} = -0.5, \quad \varepsilon_{2s} = -0.196, \quad S \approx \begin{bmatrix} 1 & t \\ t & 1 \end{bmatrix}, \quad t = \frac{\sqrt{3}}{2} \left(1 + R + \frac{4}{9}R^2 + \frac{1}{9}R^3 \right) e^{-R}$$

4.3 H₂O

Les orbitales 1s de chaque atome d'hydrogène ainsi que les orbitales 2s, 2p_x, 2p_y et 2p_z de l'oxygène sont considérées. La distance H-O et l'angle H-O-H sont notés R et θ respectivement.

$$\varepsilon_{1s} = -0.5, \quad \varepsilon_{2s} = -1.25, \quad \varepsilon_{2p} = -0.616$$

,

$$S \approx \begin{bmatrix} 1 & s & t & -u \sin(\theta/2) & 0 & u \cos(\theta/2) \\ s & 1 & t & u \sin(\theta/2) & 0 & u \cos(\theta/2) \\ t & t & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -u \sin(\theta/2) & u \sin(\theta/2) & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ u \cos(\theta/2) & u \cos(\theta/2) & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix},$$

$$t = \frac{\sqrt{3}}{2} \left(1 + \rho' + \frac{4}{9} \rho'^2 + \frac{1}{9} \rho'^3 \right) e^{-\rho'}, \quad u = \frac{1}{2} \rho' \left(1 + \rho' + \frac{1}{3} \rho'^2 \right) e^{-\rho'},$$

$$\rho' = 1.745R.$$

4.4 C₆H₆

Les orbitales $2p_z$ de chaque atome de carbone sont considérées. La distance de liaison C-C est notée R .

$$\varepsilon_{2p} = -0.41,$$

$$S \approx \begin{bmatrix} 1 & v & 0 & 0 & 0 & v \\ v & 1 & v & 0 & 0 & 0 \\ 0 & v & 1 & v & 0 & 0 \\ 0 & 0 & v & 1 & v & 0 \\ 0 & 0 & 0 & v & 1 & v \\ v & 0 & 0 & 0 & v & 1 \end{bmatrix},$$

$$v = \left(1 + \rho'' + \frac{2}{5} \rho''^2 + \frac{1}{15} \rho''^3 \right) e^{-\rho''}, \quad \rho'' = 1.72R.$$

5 Références

- [1] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 (1963).
- [2] T. Helgaker, P. Jørgensen, and J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory* (Wiley, Chichester, 2004), pp. 542-545.
- [3] C. C. J. Roothaan, *J. Chem. Phys.* **19**, 1445 (1951).
- [4] D. A. McQuarrie and J. D. Simon, *Physical Chemistry: a molecular approach* (1997).