

Méthode de Hückel

Emmanuel Fromager



Institut de Chimie de Strasbourg - Laboratoire de Chimie Quantique -
Université de Strasbourg /CNRS

Condition de stationnarité pour l'état fondamental et les états excités

— Un état quantique "d'essai" quelconque $|\Psi\rangle$ peut se décomposer comme suit,

$$|\Psi\rangle = \sum_{I \geq 0} C_I |u_I\rangle. \quad \text{On note } \mathbf{C} = \begin{bmatrix} C_0 \\ C_1 \\ \vdots \\ C_I \\ \vdots \end{bmatrix} \quad \text{l'ensemble des paramètres variationnels}$$

et $\{|u_I\rangle\}_{I=0,1,\dots}$ désigne une **base orthonormée quelconque**.

L'état $|\Psi\rangle \equiv |\Psi(\mathbf{C})\rangle$ devient ainsi une fonction de \mathbf{C} .

— L'**énergie d'essai** définie comme la valeur moyenne de l'énergie calculée pour $|\Psi(\mathbf{C})\rangle$ est donc une fonction de \mathbf{C} :

$$E(\mathbf{C}) = \frac{\langle \Psi(\mathbf{C}) | \hat{H} | \Psi(\mathbf{C}) \rangle}{\langle \Psi(\mathbf{C}) | \Psi(\mathbf{C}) \rangle} = \frac{\sum_{I \geq 0, J \geq 0} C_I C_J \langle u_I | \hat{H} | u_J \rangle}{\sum_{I \geq 0} C_I^2}.$$

Condition de stationnarité pour l'état fondamental et les états excités

- **Théorème** : $|\Psi(\mathbf{C})\rangle$ est **état propre** de \hat{H} si et seulement si la **condition de stationnarité** pour l'énergie est vérifiée, c'est-à-dire

$$\frac{\partial E(\mathbf{C})}{\partial C_J} = 0, \quad \forall J \geq 0.$$

Preuve :

$$\frac{\partial}{\partial C_J} \left(\langle \Psi(\mathbf{C}) | \Psi(\mathbf{C}) \rangle E(\mathbf{C}) \right) = \frac{\partial}{\partial C_J} \left(\langle \Psi(\mathbf{C}) | \hat{H} | \Psi(\mathbf{C}) \rangle \right)$$

$$\rightarrow 2E(\mathbf{C}) \left\langle \frac{\partial \Psi(\mathbf{C})}{\partial C_J} \middle| \Psi(\mathbf{C}) \right\rangle + \langle \Psi(\mathbf{C}) | \Psi(\mathbf{C}) \rangle \frac{\partial E(\mathbf{C})}{\partial C_J} = 2 \left\langle \frac{\partial \Psi(\mathbf{C})}{\partial C_J} \middle| \hat{H} | \Psi(\mathbf{C}) \right\rangle$$

où $\left| \frac{\partial \Psi(\mathbf{C})}{\partial C_J} \right\rangle = |u_J\rangle$. Ainsi, en utilisant la **résolution de l'identité**, il vient

$$\begin{aligned} \hat{H} | \Psi(\mathbf{C}) \rangle - E(\mathbf{C}) | \Psi(\mathbf{C}) \rangle &= \sum_J \left(\langle u_J | \hat{H} | \Psi(\mathbf{C}) \rangle - E(\mathbf{C}) \langle u_J | \Psi(\mathbf{C}) \rangle \right) | u_J \rangle \\ &= \frac{1}{2} \langle \Psi(\mathbf{C}) | \Psi(\mathbf{C}) \rangle \sum_J \frac{\partial E(\mathbf{C})}{\partial C_J} | u_J \rangle \quad \text{CQFD!} \end{aligned}$$

Méthode des variations : formulation générale

- On considère un **sous-espace** \mathcal{E}_M de l'espace des états quantiques complet. On note M la dimension (finie) de ce sous-espace et $\{|\Phi_I\rangle\}_{I=1,2,\dots,M}$ une base de \mathcal{E}_M qui n'est **pas nécessairement orthonormée**.
- On construit la matrice de recouvrement (appelée aussi **métrique**),

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} \langle \Phi_1 | \Phi_1 \rangle & \langle \Phi_1 | \Phi_2 \rangle & \dots & \langle \Phi_1 | \Phi_M \rangle \\ \langle \Phi_2 | \Phi_1 \rangle & \langle \Phi_2 | \Phi_2 \rangle & \dots & \langle \Phi_2 | \Phi_M \rangle \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \langle \Phi_M | \Phi_1 \rangle & \langle \Phi_M | \Phi_2 \rangle & \dots & \langle \Phi_M | \Phi_M \rangle \end{bmatrix},$$

puis la **matrice hamiltonienne**

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle & \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle & \dots & \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_M \rangle \\ \langle \Phi_2 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle & \langle \Phi_2 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle & \dots & \langle \Phi_2 | \hat{H} | \Phi_M \rangle \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \langle \Phi_M | \hat{H} | \Phi_1 \rangle & \langle \Phi_M | \hat{H} | \Phi_2 \rangle & \dots & \langle \Phi_M | \hat{H} | \Phi_M \rangle \end{bmatrix}.$$

Méthode de Hückel

— Dans ce contexte, l'état quantique d'essai s'écrit

$$|\Psi(\tilde{\mathbf{C}})\rangle = \sum_{I=1}^M \tilde{C}_I |\Phi_I\rangle \quad \text{où} \quad \tilde{\mathbf{C}} = \begin{bmatrix} \tilde{C}_1 \\ \tilde{C}_2 \\ \vdots \\ \tilde{C}_M \end{bmatrix} \quad \leftarrow \text{paramètres variationnels}$$

— L'énergie d'essai s'écrit en fonction des matrices **hamiltonienne** et de **recouvrement** comme suit

$$E(\tilde{\mathbf{C}}) = \frac{\langle \Psi(\tilde{\mathbf{C}}) | \hat{H} | \Psi(\tilde{\mathbf{C}}) \rangle}{\langle \Psi(\tilde{\mathbf{C}}) | \Psi(\tilde{\mathbf{C}}) \rangle} = \frac{\sum_{I,J=1}^M \tilde{C}_I \tilde{C}_J H_{IJ}}{\sum_{I,J=1}^M \tilde{C}_I \tilde{C}_J S_{IJ}}$$

— On peut montrer que la **condition de stationnarité** $\frac{\partial E(\tilde{\mathbf{C}})}{\partial \tilde{C}_J} = 0, \quad \forall J = 1, M$ équivaut à

$$\mathbf{H}\tilde{\mathbf{C}} = E(\tilde{\mathbf{C}})\mathbf{S}\tilde{\mathbf{C}}$$

← calcul **approché** de l'état fondamental et de **quelques** états excités.

Remarque : si la base du sous-espace \mathcal{E}_M est **orthonormée**, on obtient l'équation aux valeurs propres $\mathbf{H}\tilde{\mathbf{C}} = E(\tilde{\mathbf{C}})\tilde{\mathbf{C}}$ qui n'est autre que l'équation de Schrödinger projetée sur \mathcal{E}_M .

— Une énergie \tilde{E} est solution s'il existe un vecteur colonne **non nul** $\tilde{\mathbf{C}}$ tel que

$$\left(\mathbf{H} - \tilde{E}\mathbf{S}\right)\tilde{\mathbf{C}} = 0,$$

conduisant ainsi à la nullité du **déterminant dit "séculaire"**,

$$\boxed{\det\left(\mathbf{H} - \tilde{E}\mathbf{S}\right) = 0},$$

puisque $\left(\mathbf{H} - \tilde{E}\mathbf{S}\right)$ ne peut pas être inversible.

Systemes multi-électroniques

- Si l'on souhaite appliquer la méthode des variations telle quelle à un **systeme multi-électronique** comme par exemple la **molécule d'hydrogène H₂**, les fonctions Φ_I doivent décrire des états quantiques à deux électrons ($\Phi_I \equiv \Phi_I(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$) et l'hamiltonien à deux électrons doit être utilisé :

$$\hat{H} \equiv \underbrace{-\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}_1}^2 - \frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}_2}^2}_{\text{énergies cinétiques}} + \underbrace{\left(-\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_B|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_A|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_B|} \right)}_{\text{attraction électrons-noyaux}} + \underbrace{\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}}_{\text{répulsion électronique}} \times$$

$$+ \underbrace{\frac{1}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}}_{\text{répulsion nucléaire}} \times$$

- Nous envisageons pour l'instant une **approximation** plus simple dite "**mono-électronique**" qui consiste à **(i)** définir un opérateur **hamiltonien \hat{h} pour un électron**, **(ii)** lui appliquer la méthode des variations pour déterminer des énergies orbitales puis, finalement, **(iii)** à distribuer les électrons dans les orbitales moléculaires. L'énergie multi-électronique est alors obtenue en **sommant les énergies** des (spin-)orbitales occupées.
- Dans la méthode dite de **Hückel**, le recouvrement entre orbitales atomiques est négligé lorsque l'on applique la méthode des variations (**S** se réduit alors à la matrice **identité**).

Méthode de Hückel appliquée à H₂

— On choisit les orbitales atomiques 1s centrées sur chaque hydrogène pour appliquer la méthode des variations : $\Phi_1(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-|\mathbf{r}-\mathbf{R}_A|}$ et $\Phi_2(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-|\mathbf{r}-\mathbf{R}_B|}$

— Construction de la matrice hamiltonienne :

$$\langle \Phi_1 | \hat{h} | \Phi_1 \rangle = \langle \Phi_2 | \hat{h} | \Phi_2 \rangle = \alpha \quad \leftarrow \text{symétrie du problème}$$

$$\langle \Phi_1 | \hat{h} | \Phi_2 \rangle = \langle \Phi_2 | \hat{h} | \Phi_1 \rangle = \beta$$

— Aucune valeur numérique pour α et β n'est en fait nécessaire pour décrire qualitativement la liaison entre les deux atomes. Il faut juste considérer que $\beta < 0$ (nous rediscuterons ce point).

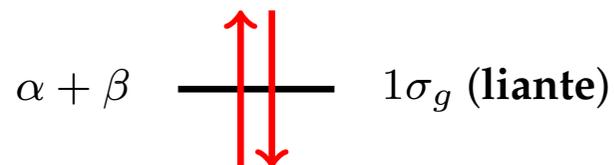
— Le **déterminant séculaire** s'écrit donc
$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = (\alpha - \varepsilon)^2 - \beta^2 = 0$$

$$\rightarrow \varepsilon_{1\sigma_g} = \alpha + \beta \quad \text{et} \quad \varepsilon_{1\sigma_u} = \alpha - \beta$$

— Les orbitales moléculaires normées sont $\Phi_{1\sigma_g}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_1(\mathbf{r}) + \Phi_2(\mathbf{r}))$ et

$$\Phi_{1\sigma_u}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_1(\mathbf{r}) - \Phi_2(\mathbf{r})).$$

Méthode de Hückel appliquée à H₂



— La **configuration électronique** de H₂ dans l'état fondamental est notée $1\sigma_g^2$.

— L'énergie électronique correspondante vaut $2(\alpha + \beta)$.

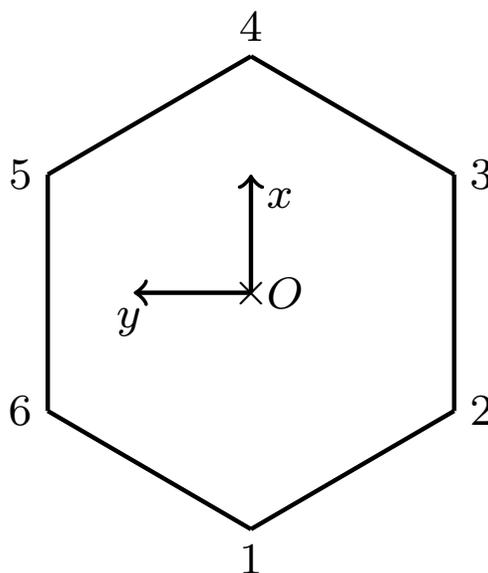
— L'**ordre de liaison**, noté *B.O.* ("bond order" en anglais) est égal à

$$\frac{\text{nombre d'électrons dans les orbitales liantes} - \text{nombre d'électrons dans les orbitales anti-liantes}}{2}$$

soit ici $B.O. = 1 \rightarrow$ liaison simple !

— Notons que, dans le cas du **dimère d'hélium He₂**, on obtient $B.O. = (2 - 2)/2 = 0$ (pas de liaison covalente !).

Cas du benzène



- Dans ce cas on considère uniquement les orbitales atomiques $2p_z$ localisées sur chaque carbone.
- Pour chaque carbone j ($j = 1, 2, \dots, 6$), on note p_j l'orbitale $2p_z$ associée et on pose $\alpha = \langle p_j | \hat{h} | p_j \rangle$.
- Dans la méthode de Hückel, les termes de couplage $\langle p_i | \hat{h} | p_j \rangle$ ($i \neq j$) valent β si i et j sont voisins, **zéro sinon**.

Cas du benzène

— La matrice hamiltonienne s'écrit donc dans la base $\{p_j\}_{j=1,2,\dots,6}$

$$[\hat{h}] = \begin{bmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha \end{bmatrix}$$