Méthode de Hückel simple pour $\mathrm{H_n}$

Après s'être placé dans les approximations de Born-Oppenheimer, orbitalaire et LCAO, on doit résoudre le système suivant :

$$\begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} & \dots & h_{1n} \\ h_{21} & h_{22} & \dots & h_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ h_{n1} & h_{n2} & \dots & h_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = \epsilon \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & \dots & S_{1n} \\ S_{21} & S_{22} & \dots & S_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{n1} & S_{n2} & \dots & S_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} \tag{1}$$

ou de manière plus condensée : $\mathbf{H}C = \epsilon\mathbf{S}C$.

Dans le cadre de la méthode de Hückel simple, on ne résout qu'une approximation de ce problème. Les intégrales coulombiennes (h_{ii}) sont toutes égales à une constante $\alpha \in \mathbf{R}^-$, les intégrales de résonance (h_{ij}, avec $i \neq j$) valent $\beta < 0$ si les deux orbitales atomiques χ_i et χ_j ne sont pas séparées par plus d'une liaison et 0 autrement. La matrice des recouvrements $\mathbf{S}$ est égale à l'identité.

On s'intéresse uniquement aux systèmes constitués de $n \in \mathbf{N}$ hydrogènes. On se doute que dès que $n \geq 3$, la validité chimique d'un tel système est à mettre en cause. Néanmoins, ce n'est pas nôtre problème ici. Le premier problème qui se pose à nous se présente dès que $n \geq 4$: plusieurs configurations sont possibles (pour $n = 4$: carré ou tétraédrique mais ce n'est pas tout). On restreint l'étude aux systèmes d'hydrogènes connexes et fermés (on fait donc le choix de représenter le système chimique par un graphe connexe dont le bord est le graphe cycle C_n). La modélisation de notre problème se ramène donc à donner une expression convenable à $\mathbf{H}$. Pour ce faire, introduisons la matrice élémentaire $E_{ij} = (\delta_{ii'}\delta_{kk'})_{1\leq i',k'\leq n}$ et n_ℓ le nombre de configurations pour un n donné. Soit ν le nombre de liens (i.e. d'orbitales atomiques qui interagissent) dans le graphe (sans compter ceux du cycle principal). Pour chaque $\nu \in [\![1, n_\ell]\!]$, on définit :

$$\mathbf{H}_\nu = \alpha I_n + \beta \sum_{l=1}^{\nu} \left(E_{i_l j_l} + {}^t E_{i_l j_l} \right) \tag{2}$$

où la somme décrit l'ensemble des interactions entre orbitales. Cette matrice est évidemment symétrique.

Notre problème se résume ainsi, pour chaque $\nu \in [\![1, n_\ell]\!]$:

$$\beta(\mathbf{H}_\nu - \epsilon\mathbf{S})C = \left(\frac{\alpha - \epsilon}{\beta} I_n + \sum_{l=1}^{\nu} \left(E_{i_l j_l} + {}^t E_{i_l j_l} \right) \right) C = 0. \tag{3}$$

En introduisant $H_\nu(X) = XI_n + \sum_{l=1}^{\nu} \left(E_{i_l j_l} + {}^t E_{i_l j_l} \right)$, on cherche à déterminer les valeurs de $X \in \mathbf{R}$ tels que $\det(H_\nu(X)) = 0$. Une fois déterminées les valeurs propres, on trouve C dans (3) pour chaque valeur de X.

Pour de petites valeurs de n, on peut résoudre aisément (à la main) le problème. Pour H_3 triangulaire plan, on trouve $X = 1$ (avec multiplicité deux) et $X = -2$ (multiplicité un). Pour $X = -2$, on trouve que $c_1 = c_2 = c_3$ et pour $X = 1$, on trouve deux solutions possibles : $c_1 = 0$ et $c_2 = -c_3$ ainsi que $c_2 = c_3$ et $c_1 = -2c_2$ avec $c_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}$. Pour H_4 carré plan, on trouve quatre valeurs propres 0, 0, -2 et 2. On trouve ensuite les coefficients c_i...

Afin de trouver les valeurs propres, on doit résoudre l'équation suivante :

$$0 = \det(H_\nu(X)) = \left| X I_n + \sum_{l=1}^{\nu} \left(E_{i_l j_l} + {}^t E_{i_l j_l} \right) \right| = \begin{vmatrix} X & \Delta^{\mathbf{0}}_{12} & \dots & \Delta^{\mathbf{0}}_{1n} \\ \Delta^{\mathbf{0}}_{21} & X & \dots & \Delta^{\mathbf{0}}_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Delta^{\mathbf{0}}_{n1} & \Delta^{\mathbf{0}}_{n2} & \dots & X \end{vmatrix} \tag{4}$$

avec $\Delta^{\mathbf{0}}_{ij} := \sum_{l=1}^{\nu} \left(E_{i_l j_l} + {}^t E_{i_l j_l} \right)$.

Supposons X différent de zéro (c'est-à-dire X inversible dans $\mathbf{R}$). On peut alors développer par bloc le déterminant :

$$\left| \begin{array}{c|ccc} X & \Delta^{\mathbf{0}}_{12} & \dots & \Delta^{\mathbf{0}}_{1n} \\ \hline \Delta^{\mathbf{0}}_{21} & X & \dots & \Delta^{\mathbf{0}}_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Delta^{\mathbf{0}}_{n1} & \Delta^{\mathbf{0}}_{n2} & \dots & X \end{array} \right| = \det(X) \left| \begin{pmatrix} X & \dots & \Delta^{\mathbf{0}}_{2n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Delta^{\mathbf{0}}_{n2} & \dots & X \end{pmatrix} - \frac{1}{X} \begin{pmatrix} \Delta^{\mathbf{0}}_{21} \\ \vdots \\ \Delta^{\mathbf{0}}_{n1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta^{\mathbf{0}}_{12} & \dots & \Delta^{\mathbf{0}}_{1n} \end{pmatrix} \right|. \tag{5}$$

Calculons le produit matriciel qui apparaît dans le déterminant :

$$\begin{pmatrix} \Delta^{\mathbf{0}}_{21} \\ \vdots \\ \Delta^{\mathbf{0}}_{n1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta^{\mathbf{0}}_{12} & \dots & \Delta^{\mathbf{0}}_{1n} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Delta^{\mathbf{0}}_{21}\Delta^{\mathbf{0}}_{12} & \Delta^{\mathbf{0}}_{21}\Delta^{\mathbf{0}}_{13} & \dots & \Delta^{\mathbf{0}}_{21}\Delta^{\mathbf{0}}_{1n} \\ \Delta^{\mathbf{0}}_{31}\Delta^{\mathbf{0}}_{12} & \Delta^{\mathbf{0}}_{31}\Delta^{\mathbf{0}}_{13} & \dots & \Delta^{\mathbf{0}}_{31}\Delta^{\mathbf{0}}_{1n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Delta^{\mathbf{0}}_{n1}\Delta^{\mathbf{0}}_{12} & \Delta^{\mathbf{0}}_{n1}\Delta^{\mathbf{0}}_{13} & \dots & \Delta^{\mathbf{0}}_{n1}\Delta^{\mathbf{0}}_{1n} \end{pmatrix}. \tag{6}$$

Ainsi, on trouve que le côté droit de l'équation (5) vaut :

$$X \begin{vmatrix} X - \frac{1}{X}\Delta^{\mathbf{0}}_{21}\Delta^{\mathbf{0}}_{12} & \Delta^{\mathbf{0}}_{23} - \frac{1}{X}\Delta^{\mathbf{0}}_{21}\Delta^{\mathbf{0}}_{13} & \dots & \Delta^{\mathbf{0}}_{2n} - \frac{1}{X}\Delta^{\mathbf{0}}_{21}\Delta^{\mathbf{0}}_{1n} \\ \Delta^{\mathbf{0}}_{32} - \frac{1}{X}\Delta^{\mathbf{0}}_{31}\Delta^{\mathbf{0}}_{12} & X - \frac{1}{X}\Delta^{\mathbf{0}}_{31}\Delta^{\mathbf{0}}_{13} & \dots & \Delta^{\mathbf{0}}_{3n} - \frac{1}{X}\Delta^{\mathbf{0}}_{31}\Delta^{\mathbf{0}}_{1n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Delta^{\mathbf{0}}_{n2} - \frac{1}{X}\Delta^{\mathbf{0}}_{n1}\Delta^{\mathbf{0}}_{12} & \Delta^{\mathbf{0}}_{n3} - \frac{1}{X}\Delta^{\mathbf{0}}_{n1}\Delta^{\mathbf{0}}_{13} & \dots & X - \frac{1}{X}\Delta^{\mathbf{0}}_{n1}\Delta^{\mathbf{0}}_{1n} \end{vmatrix}. \tag{7}$$

Pour alléger les notations, posons $\Delta^{\mathbf{1}}_{ijk}(X) := \Delta^{\mathbf{0}}_{kj} - \frac{1}{X}\Delta^{\mathbf{0}}_{ki}\Delta^{\mathbf{0}}_{ij}$. Supposons que $X - \frac{1}{X}\Delta^{\mathbf{0}}_{21}\Delta^{\mathbf{0}}_{12}$ soit non nul. On développe alors de nouveau et de manière similaire le déterminant.

Par récurrence, on a une formule pour trouver les valeurs propres qui nous intéressent (calcul sans doute bourrin et non optimal).

(Penser à traiter les cas $X = 0$, $X - \frac{1}{X}\Delta^{\mathbf{0}}_{21}\Delta^{\mathbf{0}}_{12} = 0$, ...)