

---

## Méthodes de Hückel

---

### 1 Historique

La méthode de Hückel est un calcul d'orbitales moléculaires. Elle a joué un rôle historique important, et a été très utilisée pour calculer les orbitales moléculaires des molécules aromatiques ou, plus généralement, conjuguées. La méthode a été publiée initialement par Hückel en 1930 pour l'étude de l'éthylène, et en 1931 pour le calcul des OM du benzène. Lennard-Jones l'a généralisée aux polyènes (1937). Coulson et Longuet-Higgins l'ont utilisée et diversifiée jusqu'en 1949. Mais durant et après la seconde guerre mondiale, l'apparition des calculs par ordinateurs a permis de faire des calculs plus quantitatifs (méthode de Hückel étendue, méthodes auto-cohérentes ...). Cependant la méthode est encore utilisée, surtout pour sa simplicité.

### 2 Équations séculaires

On part de l'équation de Schrödinger stationnaire. On lui applique les approximations de Born-Oppenheimer et de champ moyen : cela nous permet d'écrire  $\hat{\mathcal{H}}_{el} = \sum_i \hat{h}(i)$  avec  $\psi = \prod_i \phi_i$  et  $E_{el} = \sum_i \varepsilon_i$ . Pour les OM  $\phi_i$ , on utilise l'approximation LCAO. On a donc :  $\phi_i = \sum_j c_{ij} \chi_j$ . On utilise cette écriture de  $\phi_i$  dans notre équation de Schrödinger mono-électronique :

$$\hat{h} \sum_j c_{ij} \chi_j = \varepsilon_i \sum_j c_{ij} \chi_j$$

On projette cette équation sur une orbitale  $\chi_k$ , et on aboutit à un système d'équation :

$$\sum_j c_{ij} \underbrace{\langle \chi_k | h | \chi_j \rangle}_{h_{kj}} = \varepsilon_i \sum_j c_{ij} \underbrace{\langle \chi_k | \chi_j \rangle}_{S_{kj}}$$

$$\sum_j c_{ij} (h_{kj} - \varepsilon_i S_{kj}) = 0$$

ceci étant valable pour tout k. On a  $h_{kj} = h_{jk}$  et  $S_{kj} = S_{jk}$ . On a donc ce qu'on appelle un *système d'équations séculaires*, qu'on peut éventuellement écrire sous forme matricielle (on suppose que la dimension de la base d'OA est p) :

$$\begin{pmatrix} h_{11} - \varepsilon_i S_{11} & h_{12} - \varepsilon_i S_{12} & \dots & h_{1p} - \varepsilon_i S_{1p} \\ h_{21} - \varepsilon_i S_{21} & h_{22} - \varepsilon_i S_{22} & \dots & h_{2p} - \varepsilon_i S_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ h_{p1} - \varepsilon_i S_{p1} & h_{p2} - \varepsilon_i S_{p2} & \dots & h_{pp} - \varepsilon_i S_{pp} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{i1} \\ c_{i2} \\ \dots \\ c_{ip} \end{pmatrix} = 0$$

On a alors un système de  $p$  équations à  $p$  inconnues (on rappelle que les inconnues sont les  $c_{ij}$ ), dont une solution triviale (et non physique) est :  $\forall i, \forall j, c_{ij} = 0$ . Le déterminant de ce système doit donc être non nul pour avoir plus d'une solution :

$$\begin{vmatrix} h_{11} - \varepsilon_i S_{11} & h_{12} - \varepsilon_i S_{12} & \dots & h_{1p} - \varepsilon_i S_{1p} \\ h_{21} - \varepsilon_i S_{21} & h_{22} - \varepsilon_i S_{22} & \dots & h_{2p} - \varepsilon_i S_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ h_{p1} - \varepsilon_i S_{p1} & h_{p2} - \varepsilon_i S_{p2} & \dots & h_{pp} - \varepsilon_i S_{pp} \end{vmatrix} = 0$$

Sa résolution nous donne la valeur des énergies  $\varepsilon_i$ . On trouve l'OM associée en injectant la valeur de l'énergie  $\varepsilon_i$  dans le système d'équations; il faut juste enlever 1 des équations (si on garde le même système, on trouvera  $\forall i, \forall j, c_{ij} = 0$ ), et la remplacer par la condition de normalisation  $\langle \phi_i | \phi_i \rangle = 1$ . Cette condition se réécrit :

$$\sum_{j=1}^p \sum_{l=1}^p c_{ij}^* c_{il} S_{jl} = 1$$

Le seul problème étant comment calculer  $h_{kj}$  et  $S_{kj}$ ...

### 3 Méthode de Hückel simple

On part des équations séculaires :

$$\sum_j c_{ij} h_{kj} = \varepsilon_i \sum_j c_{ij} S_{kj}$$

La méthode de Hückel consiste à paramétrer les intégrales  $h_{kj}$  et  $S_{kj}$ . Elle est valable à condition qu'il n'y ait qu'une orbitale atomique par atome considéré. C'est le cas des polyènes, où la base considérée est alors la base des OA  $2p_z$ . On pose :

$h_{ii} = \alpha_i$  appelée intégrale coulombienne

$h_{ij} = 0$  si  $i$  et  $j$  ne sont pas adjacents

$h_{ij} = \beta_{ij}$  sinon (appelée intégrale de résonance)

$S_{ij} = \delta_{ij}$  (approximation la plus forte car pour qu'il y ait conjugaison il faut  $S_{ij} \neq 0$ )

Cette méthode peut tout à fait s'appliquer à des problèmes autres que les polyènes, l'étude de fragment de  $n$  atomes d'hydrogènes par exemple, ou une chaîne  $H_\infty$ .

### 4 Paramètres

L'intégrale coulombienne représente l'énergie de l'OA  $\chi_i$  avant interaction<sup>1</sup>, c'est donc un paramètre caractéristique de l'atome portant l'orbitale atomique. L'intégrale

---

<sup>1</sup>On a  $\alpha_i = h_{ii} = \langle \chi_i | \hat{h} | \chi_i \rangle$ . On peut faire apparaître un hamiltonien atomique de l'atome isolé dans  $\hat{h}$ . On a alors  $\alpha_i = \langle \chi_i | \hat{h}_{\text{atome A}} | \chi_i \rangle + \langle \chi_i | \hat{h}_{\text{atomes autre que A}} | \chi_i \rangle$ . Ce second terme est nettement plus faible que le premier car l'électron occupe l'OA  $\chi_i$  centré sur **A**. On peut donc écrire  $h_{ii} \approx E_{\chi_i}$ , énergie de l'orbitale dans l'atome isolé.

de résonance est caractéristique de la liaison entre les atomes  $i$  et  $j$  (ainsi évidemment que des orbitales choisies).  $\alpha_i$  et  $\beta_{ij}$  sont négatifs. Pauling et Wheland ont montré (1950) que l'on pouvait simplifier les calculs dans le cas de molécules hétéroatomiques en exprimant les intégrales coulombiennes et de résonance en fonction des paramètres du carbone et des électronégativité des atomes : on pose donc  $\alpha_X = \alpha + h_X\beta$  et  $\beta_X = k_X\beta$ . On note souvent  $\alpha_C = \alpha$  et  $\beta_{CC} = \beta$ . On donne certains de ces paramètres Tableau 1.

Paramètres de la méthode de Hückel	Intégrale coulombienne	Intégrale de résonance
Carbone	$\alpha_C = \alpha$	$\beta_{CC} = \beta$
Oxygène à 1 électron	$\alpha_O = \alpha + \beta$	$\beta_{CO} = \beta$
Oxygène à 2 électrons	$\alpha_O = \alpha + 2\beta$	$\beta_{CO} = 0.8\beta$
Azote à 1 électron	$\alpha_N = \alpha + 0.5\beta$	$\beta_{CN} = \beta$
Azote à 2 électrons	$\alpha_N = \alpha + 1.5\beta$	$\beta_{CN} = 0.8\beta$
Fluor	$\alpha_F = \alpha + 3\beta$	$\beta_{CF} = 0.7\beta$
Chlore	$\alpha_{Cl} = \alpha + 2\beta$	$\beta_{CCl} = 0.4\beta$
Brome	$\alpha_{Br} = \alpha + 1.5\beta$	$\beta_{CBr} = 0.3\beta$
Méthyle (modèle hétéroatomique)	$\alpha_{Me} = \alpha + 2\beta$	$\beta_{CMe} = 0.7\beta$

TAB. 1 – Paramètres des hétéro-éléments dans la méthode de Hückel

On appelle oxygène à 1 électron, un atome d'oxygène mettant en jeu une seule orbitale  $2p_z$  (comme le carbone) : ce sera de le cas d'un oxygène dans un carbonyle. Les oxygènes à deux électrons mettent en jeu un doublet d'électrons comme dans un énol. Il est normal d'avoir  $\alpha_O < \alpha_C$  car l'oxygène est plus électronégatif que le carbone, l'énergie de son orbitale est donc inférieure. Le paramètre  $\beta_{ij}$  devrait tenir compte de la longueur de la liaison  $i - j$ , et donc on rencontre parfois la méthode de Hückel avec un paramètre  $\beta$  qui dépend de  $R_{ij}$ . Enfin, lorsqu'on a des ramifications (un groupement méthyle par exemple), il est courant de remplacer le groupement par un hétéroatome X fictif qui apporte un électron au système  $\pi$  et auquel on donne certains paramètres.

## 5 Utilisation

Prenons l'exemple de l'éthylène ( $H_2C=CH_2$ ). La première étape dans un problème de Hückel est toujours de numéroter les atomes. On se sert ensuite des équations séculaires, mais qu'on simplifie avec les hypothèses de cette méthode. On a ici un problème de dimension 2. On a donc :

$$\begin{pmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$$

Les termes hors diagonaux se limitent à  $\beta$  car pour  $i \neq j$ ,  $S_{ij} = 0$ . Comme nous l'avons vu, il faut annuler le déterminant de ce système qui a sinon pour solution  $c_1 = c_2 = 0$ . Une simplification courante est de poser  $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$ . D'où :

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = \beta^2 \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

On a donc :  $x = \pm 1$  d'où  $E = \alpha \mp \beta$ . On a donc trouvé les énergies de manière très simple et très rapide (en même temps, c'était le but...). Pour trouver la forme des orbitales, on reprend le système de départ ; le déterminant étant nul, le système d'équations est lié. Dans notre cas, comme il y en a deux, cela veut dire qu'elles sont proportionnelles. On prend donc une des deux équations, et la condition de normalisation. Regardons le cas avec  $x = -1$  i.e.  $E = \alpha + \beta$  :

$$\begin{cases} -c_1 + c_2 = 0 \\ c_1^2 + c_2^2 = 1 \end{cases}$$

On trouve donc  $c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$ . On a donc  $\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{z_1} + 2p_{z_2})$ . Pour  $x = +1$  i.e.  $E = \alpha - \beta$  on trouve  $\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{z_1} - 2p_{z_2})$ .

Regardons le cas du méthanal ( $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ ) : l'oxygène apporte ici 1 électron au système. On a donc  $\alpha_{\text{O}} = \alpha + \beta$  et  $\beta_{\text{CO}} = \beta$ . D'où le déterminant :

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x + 1 \end{vmatrix} = 0$$

On trouve  $E_1 = \alpha + 1.62\beta$  et  $E_2 = \alpha - 0.62\beta$ . Et ensuite  $\phi_1 = 0.532p_{z_C} + 0.852p_{z_O}$  et  $\phi_2 = 0.852p_{z_C} - 0.532p_{z_O}$  : on retrouve le fait que l'OM liante a le plus gros coefficient sur l'atome le plus électronégatif.

Prenons un dernier exemple, celui du 2-méthylbutadiène. On numérote de 1 à 4 les atomes du butadiène et 5 le méthyl. Le déterminant séculaire va s'écrire :

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0,7 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 0 \\ 0 & 0,7 & 0 & 0 & x \end{vmatrix} = 0$$

L'utilisation de la méthode de Hückel consiste donc principalement à écrire le déterminant séculaire de la matrice  $H - E.Id$ , puis le résoudre. Sur le déterminant (qui est symétrique), on a toujours des  $x$  sur la diagonale, et des 1 en  $\{i, j\}$  si les atomes  $i$  et  $j$  sont liés (0 sinon) (ou les valeurs correspondantes si on a des hétéro-éléments). Cependant, ne serait-ce que pour le benzène, résoudre un déterminant 6x6 n'est pas toujours facile à la main. On peut donc utiliser la symétrie pour simplifier le problème.

*Commentaire* : lorsqu'il ne manque qu'une valeur des énergies, une méthode pratique est d'utiliser la conservation de la trace. Dans la base des orbitales  $2p_z$ , la trace de la matrice du hamiltonien vaut  $\sum_i \alpha_i$ . Quand on cherche les orbitales moléculaires, on fait un changement de base ; dans cette nouvelle base des OM, la matrice est alors diagonale et sur la diagonale on a les énergies des OM  $\varepsilon_i$ . Or la trace est indépendante de la base dans laquelle on regarde la matrice. On a donc :  $\sum_i \alpha_i = \sum_i \varepsilon_i$ .

## 6 Résultats supplémentaires

En plus de l'énergie et de la forme des OM, on peut pousser un peu plus loin l'utilisation de cette méthode. On définit l'énergie totale  $\pi$  par  $E^\pi = \sum_i n_i \varepsilon_i$  où la somme se fait sur les orbitales  $i$ , d'énergie  $\varepsilon_i$  et d'occupation  $n_i$ . L'énergie de liaison  $\pi$  se définit comme la différence entre l'énergie totale  $\pi$  et l'énergie des électrons pris dans les atomes isolés (c'est-à-dire  $\alpha$ ). L'énergie de délocalisation (ou énergie de résonance) compare l'énergie du système avec l'énergie du même système où les liaisons sont localisées, i.e. avec plusieurs fragments éthylène ayant chacun pour énergie  $\alpha + \beta$ .

On définit aussi la charge globale (ou population nette) de l'atome **A** par  $Q_A = \sum_i n_i c_{iA}^2$  où la somme se fait sur les orbitales et où  $n_i$  est le nombre d'occupation de l'orbitale  $i$ ;  $c_{iA}$  représente le coefficient de l'atome **A** dans l'orbitale  $i$ . On définit ensuite la charge nette :  $q_A = N_A - Q_A$  où  $N_A$  est le nombre d'électrons apportés par l'atome **A** (1 pour un carbone par exemple). On peut aussi définir l'indice de liaison entre les atomes **R** et **S** par  $p_{RS} = \sum_i n_i c_{iR} c_{iS}$  où là aussi la somme est faite sur les orbitales et  $n_i$  représente l'occupation de l'orbitale  $i$  alors que  $c_{iR}$  et  $c_{iS}$  sont les coefficients des atomes **R** et **S** dans l'orbitale.

Prenons l'exemple du cation allyle  $C_3H_5^+$ . Le déterminant séculaire s'écrit :

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

Ses racines sont  $x = \{-\sqrt{2}, 0, \sqrt{2}\}$ . On peut ici remarquer que le déterminant séculaire (et donc les énergies et formes des OM) ne dépend pas de l'état d'oxydation du système : on aurait le même déterminant avec le radical  $C_3H_5$  ou avec  $C_3H_5^-$  ; seules les occupations des orbitales changent alors. C'est un des défauts de la méthode de Hückel.

Les énergies et formes des OM sont :

$$E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta : \varphi_1 = 0,5 * 2p_1 + 0,707 * 2p_2 + 0,5 * 2p_3$$

$$E_2 = \alpha : \varphi_2 = 0,707 * 2p_1 - 0,707 * 2p_3$$

$$E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta : \varphi_3 = 0,5 * 2p_1 - 0,707 * 2p_2 + 0,5 * 2p_3$$

On a donc une orbitale liante, une non-liante (le coefficient de  $2p_2$  vaut 0) et une orbitale anti-liante. On trouve  $Q_1 = Q_3 = 2 * (0,5)^2 = 0,5$  et  $Q_2 = 2 * (0,707)^2 = 1$  d'où  $q_1 = q_3 = 1 - 0,5 = 0,5$  et  $q_2 = 1 - 1 = 0$ . Les indices de liaison valent  $p_{12} = p_{23} = 2 * 0,5 * 0,707 = 0,707$ . Dans le cation allyl  $C_3H_5^+$ , les deux liaisons sont donc les mêmes. De plus l'atome central diffère des deux autres atomes par sa charge : cela nous permettra d'étudier la réactivité par exemple.

## 7 Polyènes

Pour un polyène linéaire de formule  $C_nH_{n+2}$ , Coulson a montré que l'énergie de l'orbitale  $j$  ( $1 \leq j \leq n$ ) et le coefficient de l'atome  $i$  dans cette orbitale valent :

$$\varepsilon_j = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{j\pi}{n+1}\right)$$

$$c_j^i = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin\left(\frac{ij\pi}{n+1}\right)$$

Pour un polyène cyclique  $C_nH_n$ , on a ( $-\frac{n-1}{2} \leq j \leq \frac{n-1}{2}$  pour  $j$  impair et  $-\frac{n}{2} \leq j \leq \frac{n}{2}$  pour  $j$  pair) :

$$\varepsilon_j = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2j\pi}{n}\right)$$

$$c_j^i = \sqrt{\frac{2}{n}} \sin\left(\frac{2ij\pi}{n}\right) \text{ pour } i > 0$$

$$= \sqrt{\frac{2}{n}} \cos\left(\frac{2ij\pi}{n}\right) \text{ pour } i \leq 0$$

Ceci peut se retrouver en utilisant le *cercle de Frost*, valable pour les cycles plans  $C_nH_n$  : on place le polygone régulier dans un cercle centré en  $\alpha$  et de rayon  $2\beta$ , une pointe en bas : la projection orthogonale des sommets du polygone sur l'axe des énergies nous donne les valeurs des énergies des orbitales (cf Figure 1).

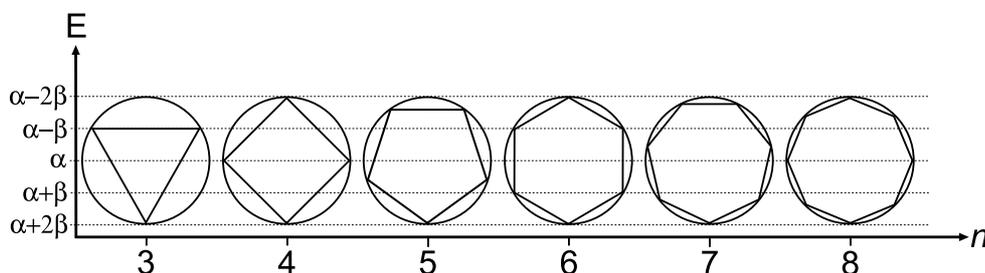


FIG. 1 – Cercle de Frost

## 8 Utilisation de la symétrie

Voyons un exemple où la symétrie peut beaucoup simplifier un problème de Hückel. Le déterminant séculaire de la molécule de cis-butadiène s'écrit :

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

Pour le développer il faut réussir à le manipuler suffisamment ce qui est souvent pénible. On trouve ensuite qu'il se développe en  $x^4 - 3x^2 + 1 = 0$  (qui peut éventuellement se résoudre à la main parce que c'est un cas assez simple).

On est dans le groupe ponctuel de symétrie  $C_{2v}$  et on a  $\Gamma_4 = \{4 \ 0 \ 0 \ -4\}$ , qui se réduit en  $2A_2 \oplus 2B_1$  (l'axe  $z$  est pris selon l'axe  $C_2$  et le plan de la molécule est  $yz$ ; les orbitales du système  $\pi$  sont donc les orbitales  $2p_x$ ). En notant  $p_i$  l'orbitale atomique  $2p_x$  de l'atome  $i$ , on peut construire des fonctions symétriques et antisymétriques par rapport au plan médiant (orthogonales au plan moléculaire); ces fonctions seront les orbitales de symétrie, respectivement bases de  $A_2$  et bases de  $B_1$  :

$$\begin{aligned}\phi_{a_2,1} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 + p_4) & \phi_{a_2,2} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(p_2 + p_3) \\ \phi_{b_1,1} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 - p_4) & \phi_{b_1,2} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(p_2 - p_3)\end{aligned}$$

On va chercher à re-écrire le déterminant séculaire dans la base de ces fonctions.

$$\begin{aligned}(H - E.Id)(p_1 + p_4) &= (H - E.Id)p_1 + (H - E.Id)p_4 \\ &= ((\alpha - E)p_1 + \beta p_2) + (\beta p_3 + (\alpha - E)p_4) \\ &= (\alpha - E)(p_1 + p_4) + \beta(p_2 + p_3) \\ (H - E.Id)(p_2 + p_3) &= \beta(p_1 + p_4) + (\alpha + \beta - E)(p_2 - p_3) \\ (H - E.Id)(p_1 - p_4) &= (\alpha - E)(p_1 - p_4) + \beta(p_2 - p_3) \\ (H - E.Id)(p_2 - p_3) &= \beta(p_1 - p_4) + (\alpha - \beta - E)(p_2 - p_3)\end{aligned}$$

Dans la base  $\{\phi_{a_2,1}; \phi_{a_2,2}; \phi_{b_1,1}; \phi_{b_1,2}\}$  on a donc l'écriture suivante de la matrice  $H - E.Id$  (on pose  $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$ ) :

$$H - E.Id = \beta^4 \begin{pmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x + 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x - 1 \end{pmatrix}$$

On a donc une écriture diagonale par bloc. Annuler le déterminant associé revient à annuler :  $[x(x + 1) - 1][x(x - 1) - 1] = [x^2 + x - 1][x^2 - x - 1] = x^4 - 3x^2 + 1$  : on a donc bien retrouvé le même déterminant. Sauf que là on l'a factorisé, et on peut résoudre  $x(x + 1) - 1 = 0$  et  $x(x - 1) - 1 = 0$  à la main. On trouve  $x = \frac{-1 \pm \sqrt{5}}{2}$  pour le premier bloc et  $x = \frac{1 \pm \sqrt{5}}{2}$  pour le deuxième. Chaque bloc obtenu correspond à une symétrie : le premier les orbitales symétriques, le second les orbitales antisymétriques. Les 0 de la matrice ne sont donc pas des 0 de la méthode de Hückel qui résultent d'une approximation, mais des 0 exacts dus à la symétrie.

On peut aussi beaucoup simplifier la recherche des OM : on écrit  $\psi$  sous la forme  $c_1\phi_{a_2,1} + c_2\phi_{a_2,2} + c_3\phi_{b_1,1} + c_4\phi_{b_1,2}$ . On a  $(H - E.Id)\psi = 0$ , et  $\psi$  s'écrit donc comme un vecteur colonne  $(c_1, c_2, c_3, c_4)$ . On va chercher par exemple une orbitale qui résulte de la combinaison de  $\phi_{a_2,1}$  et  $\phi_{a_2,2}$  : on a donc  $c_3 = 0$  et  $c_4 = 0$ , car on ne mélange pas des orbitales de symétrie différentes. On ne garde qu'une seule des deux équations du

système car l'autre est similaire (vu qu'on a annulé le déterminant). On trouve alors en utilisant la normalisation :

$$\begin{aligned}xc_1 + c_2 &= 0 \\c_1^2 + c_2^2 &= 1\end{aligned}$$

Il ne nous reste plus qu'à remplacer  $x$  par une des solutions de  $x(x+1) - 1 = 0$ , et nous prendrons  $x = \frac{-1-\sqrt{5}}{2} = -1,618$  pour l'exemple. On trouve  $c_1 = 0,526$  et  $c_2 = 0,851$ . On a donc après normalisation :

$$\psi_1 = 1a_1 = c_1\phi_{a_2,1} + c_2\phi_{a_2,2} = 0,37(p_1 + p_4) + 0,60(p_2 + p_3)$$

qui est l'OM la plus basse en énergie du butadiène. On a donc simplifié beaucoup le problème puisqu'on est passé d'un déterminant  $4 \times 4$  à 2 déterminants  $2 \times 2$  solvables à la main.

## 9 Règle de Hückel

L'aromaticité est un concept de grande importance en chimie organique, qui n'a pas trouvé de définition rigoureuse. On rencontre plus d'une dizaine de définitions de l'aromaticité. L'une d'entre elle est lié à la méthode de Hückel, et *considère comme aromatique tout hydrocarbure insaturé cyclique avec  $4n+2$  électrons  $\pi$*  (pour  $n = 1$  on a par exemple le benzène ou l'anion cyclopentadiényle). Ces hydrocarbures tendent à avoir une énergie de délocalisation maximale. Avec la définition précédente, *les systèmes à  $4n$  électrons  $\pi$  sont appelés anti-aromatiques* (le cyclobutadiène avec  $n = 1$  par exemple). Leur énergie de délocalisation est nulle et ils ont tendance à se distordre pour se stabiliser.

## 10 Méthode de Hückel étendue

Cette méthode date de 1963. Elle s'applique aussi bien aux orbitales  $\sigma$  qu'aux orbitales  $\pi$ . C'est une méthode qui a connue son heure de gloire, et qui est encore parfois utilisée en recherche pour calculer des énergies relatives ou comme calcul préliminaire d'un problème compliqué. La première approximation (et la plus grosse) est celle des électrons indépendants. La deuxième est l'utilisation de la relation de Wolfsberg-Helmholtz :

$$h_{ij} = 1,75 \frac{h_{ii} + h_{jj}}{2} S_{ij}$$

On retrouve dans cette approximation le fait que  $h_{ij} = \beta_{ij}$  et  $S_{ij}$  sont proportionnels. On calcule  $S_{ij}$  numériquement en écrivant les orbitales atomiques comme des orbitales de Slater, et  $h_{ii}$  est égale à l'énergie de l'électron dans l'atome isolé. Mais cette méthode n'est pas commode à utiliser à la main et sans ordinateurs.