

La molécule H_2^+

Résumé

La molécule H_2^+ est la molécule la plus simple qui existe, pourtant le traitement détaillé de cet exemple par la méthode de combinaison linéaire d'orbitales atomiques permet de poser certaines bases essentielles de la physique des liaisons chimiques. Cet exemple fournit également le point de départ de la méthode des liaisons fortes que l'on abordera plus tard.

1 Le Hamiltonien

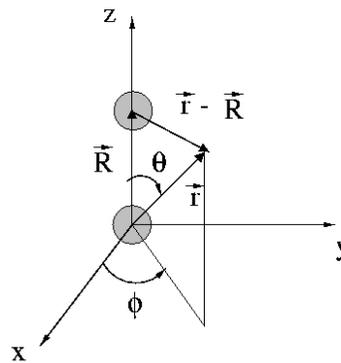


FIGURE 1 – La molécule H_2^+

On considère le système formé de deux noyaux de charge $+q_e$ séparés d'une distance R et un électron de charge $-q_e$. Le Hamiltonien du système s'écrit :

$$H = T + V_1 + V_2$$

avec

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \quad ; \quad V_1(r) = -\frac{e^2}{\|\mathbf{r}\|} \quad ; \quad V_2(r) = -\frac{e^2}{\|\mathbf{r} - \mathbf{R}\|} \quad ; \quad e^2 = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0}$$

2 Combinaison linéaire d'orbitales atomiques

On cherche une solution de l'équation de Schrödinger sous forme de combinaison linéaire d'orbitales atomiques :

$$\Psi(\mathbf{r}) = a_1\varphi_1(\mathbf{r}) + a_2\varphi_2(\mathbf{r})$$

où

$$\varphi_1(\mathbf{r}) = \varphi_{1s}(\mathbf{r}) \quad \varphi_2(\mathbf{r}) = \varphi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$$

$\varphi_{1s}(\mathbf{r})$ étant la fonction d'onde 1s de l'atome d'hydrogène ¹

$$\varphi_{1s}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a}$$

Question no 1 : En écrivant que $\varphi_{1s}(\mathbf{r})$ est solution de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène déterminez la valeur de a (Rayon de Bohr) et de l'énergie E_0 de l'orbitale 1s

Question no 2 : Montrer que l'énergie potentielle moyenne d'un atome d'hydrogène $\langle \varphi_{1s} | V_1 | \varphi_{1s} \rangle$ est égale à $2E_0$ alors que son énergie cinétique moyenne $\langle \varphi_{1s} | T | \varphi_{1s} \rangle$ est $-E_0$.

3 Equation de Schrödinger

Question no 3 : Ecrire l'équation de Schrödinger vérifiée par la fonction d'onde $\Psi(r)$ de l'électron et montrer que l'on peut se ramener à l'équation matricielle suivante :

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}$$

avec $H_{ij} = \langle \varphi_i | H | \varphi_j \rangle$ et $S = \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle$

4 Intégrale de saut, recouvrement dérive etc..

On utilise à présent le fait que $\varphi_{1s}(\mathbf{r})$ est solution de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène, c'est à dire que :

$$(T + V_i) | \varphi_i \rangle = E_0 | \varphi_i \rangle$$

Question no 4 : Montrer que

$$H_{11} = H_{22} = E_0 + \alpha \quad \alpha = \langle \varphi_1 | V_2 | \varphi_1 \rangle$$

$$H_{12} = H_{21} = E_0 S + \beta \quad \beta = \langle \varphi_1 | V_1 | \varphi_2 \rangle$$

Ecrire explicitement en coordonnées sphériques les intégrales à effectuer pour calculer α , β et S .

On montre que

$$\alpha(R) = 2E_0 \frac{a}{R} \left[1 - e^{-2R/a} \left(1 + \frac{R}{a} \right) \right]$$

$$\beta(R) = 2E_0 e^{-R/a} \left(1 + \frac{R}{a} \right)$$

$$S(R) = e^{-R/a} \left(1 + \frac{R}{a} + \frac{R^2}{3a^2} \right)$$

Question no 5 : Discuter (et justifier) le comportement en $R \rightarrow 0$ et en $R \rightarrow \infty$ de $\alpha(R)$, $\beta(R)$ et $S(R)$.

1. On rappelle que le Laplacien d'une fonction radiale s'écrit $\Delta\varphi(r) = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\varphi(r))$

5 Diagonalisation du Hamiltonien

Question no 6 : Montrer que les valeurs propres et fonctions propres sont données par :

$$E_l = E_0 + \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \quad \Psi_l(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\varphi_1(\mathbf{r}) + \varphi_2(\mathbf{r}))$$

$$E_a = E_0 + \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \quad \Psi_a(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\varphi_1(\mathbf{r}) - \varphi_2(\mathbf{r}))$$

Ψ_l et Ψ_a étant respectivement les états liants et anti-liants, E_l et E_a ($E_l < E_a$) leurs valeurs propres respectives.

Question no 7 : Représentez sur un schéma le spectre énergétique de la molécule H_2^+ par rapport à l'atome d'hydrogène isolé. On discutera du rôle respectif de α , β et S .

6 Energie totale

Dans le bilan énergétique il ne faut pas oublier la répulsion Coulombienne noyau-noyau, l'énergie du système s'écrit donc $E_l^{tot}(R) = E_l + e^2/R$ où $E_a^{tot}(R) = E_a + e^2/R$, selon que l'électron est sur le niveau liant ou antiliant. L'énergie liante $E_l^{tot}(R)$ possède un minimum correspondant à la distance d'équilibre de la molécule alors que l'énergie antiliante est purement répulsive (d'où le nom d'antiliant) et correspond donc à un système instable. Ci dessous nous avons représenté l'énergie liante (rouge) et anti-liante (vert) en fonction de la distance R .

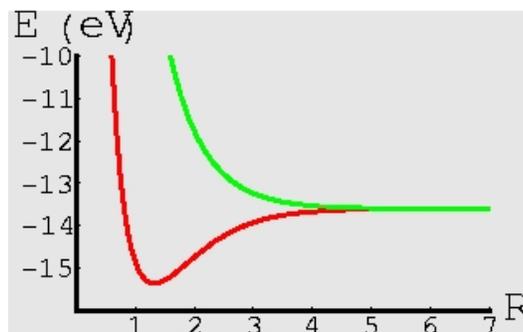


FIGURE 2 – Energie des états liants (rouge) et antiliants (vert) de la molécule H_2^+ (distance d'équilibre $R \approx 1.3 \text{ \AA}$)

Le calcul montre que la distance d'équilibre est $r_{eq} = 2a \approx 1.31972 \text{ \AA}$, et l'énergie de cohésion du système ($E_{eq}^{tot} - E_0$) est de -1.75879 eV . De plus α , β et S valent respectivement -10.64 eV , -7.84 eV , 0.459 eV .

7 Amélioration possibles

Il est possible d'améliorer le modèle précédent en considérant non plus une combinaison linéaire de fonctions d'ondes $1s$, mais en considérant une combinaison linéaire de fonctions d'ondes $1s$ légèrement modifiée :

$$\varphi_{1s}^c(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{c^3}{\pi a^3}} e^{-cr/a}$$

Le paramètre c étant un paramètre dit variationnel qu'il faudra déterminer en minimisant l'énergie du système par rapport à ce paramètre pour chaque distance R . Cette méthode très classique est appelée méthode variationnelle.

La raison du choix de cette forme modifiée de la fonction de base est simple. Il provient de la constatation qu'à $R = 0$ la fonction d'onde $1s$ de l'atome d'hydrogène n'a pas le bon comportement puisqu'en $R = 0$ on doit retrouver l'atome He^+ dont la fonction d'onde s'écrit : $\sqrt{\frac{Z^3}{\pi a^3}} e^{-Zr/a}$ avec $Z = 2$. Par contre pour $R \rightarrow \infty$ le comportement de la fonction $1s$ de l'atome d'hydrogène est correct. D'où l'idée de prendre un paramètre variationnel c (qui va dépendre de la distance R entre les noyaux). Le calcul complet nous montre comme on s'y attend que le paramètre c_R tend vers 2 pour $R \rightarrow 0$ et vers 1 pour $R \rightarrow \infty$. La valeur à l'équilibre étant de 1.24. On trouve au bout du compte une distance d'équilibre de $2a$ et une énergie de cohésion de 2.35eV. Ce résultat est en bien meilleur accord avec le calcul exact. Nous avons résumé dans le tableau suivant les résultats des différentes méthodes.

Méthode	distance d'équilibre	énergie de cohésion
LCAO φ_{1s}	$2.5a$	1.76 eV
LCAO φ_{1s}^c	$2a$	2.35 eV
exact	$2a$	2.79 eV

8 Energie vibrationnelle

Il est important de noter que l'énergie vibrationnelle de "point" zéro vaut 0.25eV dans le cas de la molécule H_2^+ . Cette valeur est très loin d'être négligeable ceci étant dû à la très faible masse de cette molécule.