



UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

TD4 - La molécule H₂

Roberto Marquardt

Transcrit par
PIERRE GUICHARD

L3 Semestre 6 2021

Dans cette étude seront faites les approximations de Born-Oppenheimer et des électrons indépendants.

- 1 Donner, dans ce cas, l'expression de l'hamiltonien moléculaire non-relativiste $\hat{H}(\text{H}_2^+)$, de l'ion moléculaire H_2^+ et $\hat{H}(\text{H}_2)$, de la molécule H_2 . Utiliser le système d'unités atomiques et préciser chaque symbole utilisé dans l'expression de l'hamiltonien. Montrer que l'on peut écrire $\hat{H}(\text{H}_2) = \hat{H}_1(\text{H}_2^+) + \hat{H}_2(\text{H}_2^+) - 1/R$, où $\hat{H}_i(\text{H}_2^+)$ est l'hamiltonien mono-électronique (par rapport à l'électron i) de l'ion moléculaire H_2^+ et $R = |\mathbf{r}_X - \mathbf{r}_Y|$ est la distance entre les deux noyaux H^+ (X et Y).

$$\hat{H}(\text{H}_2^+) = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{|r - r_X|} - \frac{1}{|r - r_Y|} - \frac{1}{|r_X - r_Y|}$$

$$\begin{aligned} \hat{H}(\text{H}_2) &= -\frac{1}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{1}{|r_1 - r_X|} - \frac{1}{|r_1 - r_Y|} - \frac{1}{|r_2 - r_X|} - \frac{1}{|r_2 - r_Y|} + \frac{1}{|r_1 - r_2|} + \frac{1}{|r_X - r_Y|} \\ &= \hat{H}_1(\text{H}_2^+) + \hat{H}_2(\text{H}_2^+) + \frac{1}{|r_1 - r_2|} - \frac{1}{|r_X - r_Y|} \end{aligned}$$

Nous sommes dans l'approximation des électrons indépendants, alors,

$$\hat{H}(\text{H}_2) = \hat{H}_1(\text{H}_2^+) + \hat{H}_2(\text{H}_2^+) + \frac{1}{|r_1 - r_2|} - \frac{1}{|r_X - r_Y|} \approx \hat{H}_1(\text{H}_2^+) + \hat{H}_2(\text{H}_2^+) - \frac{1}{|r_X - r_Y|}$$

Démonstration immédiate

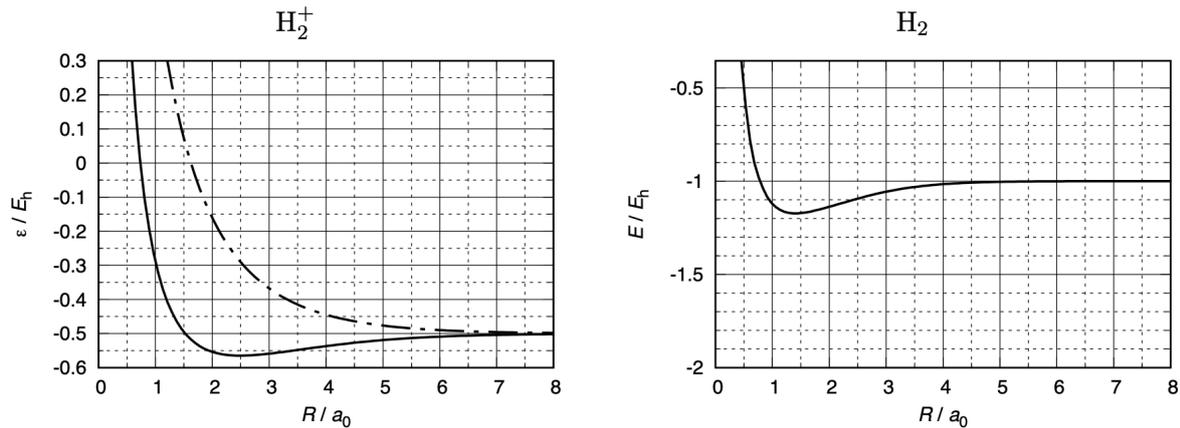
- 2 Montrer que, dans l'approximation des électrons indépendants, l'énergie $E(R)$ de l'état fondamental de la molécule H_2 peut être exprimé par

$$E(R) = 2\epsilon_l(R) - 1/R$$

où $\epsilon_l(R)$ est l'énergie orbitalaire inférieure du cation H_2^+ .

Comme montré dans la réponse précédente, l'hamiltonien du système bi-électronique peut être décomposé en plusieurs termes; il devient séparable dans l'approximation des électrons indépendants (le terme $1/|r_1 - r_2|$ est négligé). Dans ce cas, sa valeur propre de plus basse énergie (état fondamental) est la somme des valeurs propres des hamiltoniens mono-électroniques de plus basse énergie (cf. la page 49 des notes de cours); le terme $1/R$ est soustrait comme montré ci-dessus.

La figure ci-dessous à gauche donne l'allure des énergies orbitales $\epsilon_u(R)$ (trait pointillée) et $\epsilon_l(R)$ (trait continu) de l'ion H_2^+ , obtenues selon la méthode LCAO avec des orbitales frontière 1s sur chacun des noyaux, en fonction de la distance R entre les deux noyaux. Dans la figure à droite, la courbe de potentiel est tracée pour l'état fondamental de la molécule H_2 selon un calcul de haute qualité.



- 3 Déterminer graphiquement la longueur et l'énergie de liaison de l'anion H_2^+ à l'équilibre. Comparer les résultats avec les valeurs obtenues expérimentalement : 105.2 pm et 2.79 eV. Analyser les résultats.

Graphiquement on trouve $R_e \approx 2.5a_0 \approx 132$ pm et $D_e \approx 0.06E_h \approx 1.6$ eV. La valeur calculée pour la longueur de liaison excède la valeur expérimentale. La valeur calculée pour l'énergie de liaison est bien trop faible par rapport à la valeur expérimentale.

Ces observations peuvent être expliquées avec le principe variationnel : l'orbitale optimale devrait permettre de baisser l'énergie du composé lié, tandis que l'énergie du composé dissocié resterait invariante. L'abaissement de l'énergie du composé lié est corrélée avec un raccourcissement de la distance entre les deux noyaux.

- 4 Déterminer graphiquement la longueur et l'énergie de liaison de la molécule H_2 à l'équilibre. Comparer les résultats avec les valeurs obtenues expérimentalement : 74.1 pm et 4.74 eV. Analyser les résultats.

Graphiquement on trouve $R_e \approx 1.4a_0 \approx 74$ pm et $D_e \approx 0.17E_h \approx 4.6$ eV. La valeur calculée pour la longueur de liaison est très proche de la valeur expérimentale.

La valeur calculée pour l'énergie de liaison est légèrement plus petite que la valeur expérimentale. Le calcul peut encore être amélioré afin de baisser l'énergie du composé (principe variationnel).

- 5 En utilisant l'expression prouvée ci-dessus, représenter dans le graphique ci-dessous à droite, de préférence avec une couleur marquée, l'allure de l'énergie fondamentale E de la molécule H_2 en fonction de la distance intramoléculaire R , dans l'approximation des électrons indépendants.

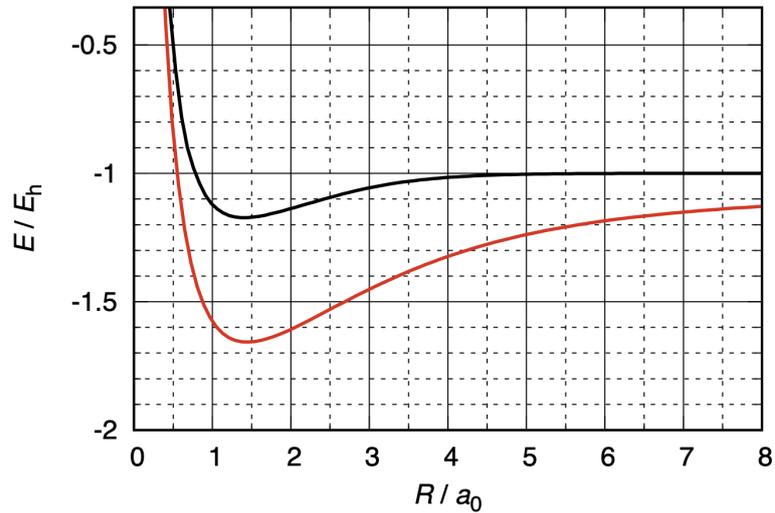
Puis déterminer graphiquement la longueur et l'énergie de la liaison (précision de 2 chiffres significatifs) de la molécule H_2 , dans cette approximation. Comparer les résultats avec les valeurs expérimentales mentionnées ci-dessus.

Proposer une explication pour la différence trouvée.

D'après le graphique ci-dessus, $E_{\text{liaison}} \approx 0.65E_h \approx 17.7$ eV. Cette valeur est bien trop importante par rapport à la valeur expérimentale, ce qui s'explique par l'approximation

des électrons indépendants. Si la répulsion électronique est considérée, les interactions attractives sont affaiblies et l'énergie de liaison atténuée.

C'est intéressant de constater que la longueur de liaison obtenue dans cette approximation est proche de la valeur expérimentale.



- 6 Déterminer à l'aide du graphique ci-dessus la valeur de l'énergie du premier état excité de la molécule H_2 , à sa distance d'équilibre, dans l'approximation des électrons indépendants. L'énergie expérimentale serait supérieure ou inférieure à cette valeur? Justifier.

Dans l'approximation des électrons indépendants, l'énergie du premier état excité de la molécule H_2 se trouve à $\epsilon_u(R_e) - \epsilon_l(R_e) \approx 0.6E_h \approx 16.3$ eV au dessus de l'état fondamental. Cette énergie serait forcément trop importante par rapport à l'énergie expérimentale, puisque elle est cohérente avec la valeur de l'énergie de liaison obtenue avec la même approximation.

Par ailleurs, la première excitation serait vers un état triplet complètement dissociatif, c.a.d., son énergie est égale ou supérieure à l'énergie de liaison.