

La liaison chimique : exemple simple de la molécule H_2^+

Choisissons l'axe z coïncidant avec l'axe de la molécule et l'origine à mi-distance entre les noyaux. Soit d la distance entre les noyaux. Leurs positions sont alors repérées par :

$$\vec{R}_1 = -\frac{d}{2}\vec{k} \text{ et } \vec{R}_2 = \frac{d}{2}\vec{k}.$$

\vec{r} étant la position de l'électron, on pose : $\vec{r}_1 = \vec{r} - \vec{R}_1$ et $\vec{r}_2 = \vec{r} - \vec{R}_2$.

Pour déterminer une fonction d'onde de l'électron on utilise la méthode variationnelle en posant :

$$\Phi(\vec{r}) = c_1 \varphi_a(\vec{r}_1) + c_2 \varphi_b(\vec{r}_2)$$

où φ_a et φ_b sont des fonctions d'ondes centrées sur les protons (1) et (2) respectivement et choisies parmi les états propres de l'atome d'hydrogène. Pour des raisons de symétrie on choisit les états propres $1s$ ($a = b = 1s$).

1. Ecrivez le Hamiltonien de la molécule en approximation de Born-Oppenheimer, c'est-à-dire en considérant les noyaux comme de simples "générateurs d'un potentiel" occupant des positions fixées dans l'espace.
2. Déterminez deux fonctions d'onde approchées de la molécule et les énergies correspondantes. Représentez dans un graphique les fonctions d'onde approchées.

• On donne :

$$H_{ij} = \int \varphi_{1s}(r_i) H \varphi_{1s}(r_j) d^3r : \quad H_{11} = E_H + 2E_H \left[\frac{a}{d} - \left(1 + \frac{a}{d} \right) e^{-2d/a} \right]$$

$$H_{12} = E_H S_{12} + 2E_H \left(1 + \frac{d}{a} \right) e^{-d/a}$$

$$S_{ij} = \int \varphi_{1s}(r_i) \varphi_{1s}(r_j) d^3r : \quad S_{12} = S_{21} = S = \left(1 + \frac{d}{a} + \frac{d^2}{3a^2} \right) e^{-d/a} \quad \text{et } S_{11} = S_{22} = 1$$

où $a = \frac{\mu e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} = 52,9 \cdot 10^{-12} \text{ m}$ et $E_H = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a} = -13,6 \text{ eV}$.

3. Exprimer, pour les deux états propres, l'énergie totale de la molécule H_2^+ . La figure ci-contre montre l'allure de cette énergie. Discuter la stabilité de la molécule H_2^+ .
4. Quelles sont les valeurs limites de la valeur approchée de l'énergie de l'état fondamental lorsque $d \rightarrow 0$ et $d \rightarrow \infty$ et quelles sont les valeurs exactes correspondantes ?
5. Comment peut-on améliorer l'approximation que l'on a utilisée afin d'obtenir des résultats exacts dans ces deux cas limites ?

