

## TD14 : Liaison chimique, le cas de la molécule $\text{H}_2^+$

Le but de ce TD est de calculer par la méthode variationnelle les orbitales atomiques de la molécule  $\text{H}_2^+$  et de discuter de sa stabilité. On rappelle que cette molécule est constituée d'un électron délocalisé autour de deux protons.

On note  $z$  l'axe de la molécule passant par les deux protons. On choisit l'origine à mi-distance entre ces deux noyaux, et l'on note  $d$  la distance les séparant. Leurs positions sont alors repérées par :

$$\mathbf{R}_1 = -\frac{d}{2} \frac{\mathbf{z}}{|\mathbf{z}|} \quad \text{et} \quad \mathbf{R}_2 = +\frac{d}{2} \frac{\mathbf{z}}{|\mathbf{z}|}. \quad (14.95)$$

Soit  $\mathbf{r}$  la position de l'électron dans ce repère, on note la distance relative de l'électron à chaque proton :

$$\mathbf{r}_{1/2} = \mathbf{r} - \mathbf{R}_{1/2}. \quad (14.96)$$

### 14.1 Énergies propres et états propres de l'électron autour des noyaux

Pour déterminer les orbitales atomiques de cette molécule, on utilise l'approche variationnelle, en supposant que la fonction d'onde de l'électron est une superposition linéaire d'une orbitale atomique de chacun des noyaux, notées respectivement  $\varphi_{1/2}$ . Notre fonction test, s'écrit alors :

$$\psi(\mathbf{r}) = c_1 \varphi_1(\mathbf{r}_1) + c_2 \varphi_2(\mathbf{r}_2). \quad (14.97)$$

Pour des raisons de symétrie, on choisira pour les orbitales atomiques  $\varphi_{1/2}$  l'orbitale  $1s$  et l'on note  $\varphi_{1/2} = \varphi_{1s}$ .

1. Rappelez la forme de la fonction d'onde de l'électron dans l'état fondamental d'un atome hydrogénoïde (un électron en orbite autour d'un noyau de  $Z$  protons) :  $\varphi_{1s}(\mathbf{r})$ .

Solution

$$\varphi_{1s}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-Zr/a}$$

avec  $a$  le rayon de Bohr.

2. Écrivez le Hamiltonien de la molécule dans l'approximation de Born-Oppenheimer, c'est-à-dire en considérant les noyaux comme de simples "générateurs d'un potentiel" occupant des positions fixes dans l'espace.

Solution

$$H = \hat{\mathcal{H}}_{\text{cinétique}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{électron} / \text{noyau 1}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{électron} / \text{noyau 2}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{noyau 1} / \text{noyau 2}}$$

avec :

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{\text{cinétique}} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \\ \hat{\mathcal{H}}_{\text{électron} / \text{noyau i}} &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i|} \\ \hat{\mathcal{H}}_{\text{noyau 1} / \text{noyau 2}} &= +\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \end{aligned}$$

Les protons étant supposés fixes, aucun terme cinétique ne leur est associé.

On veut maintenant résoudre l'équation de Schrödinger  $\hat{\mathcal{H}}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$  pour trouver les énergies propres  $E$  du système. Avant cela, on remarquera que le Hamiltonien précédent possède un terme constant. On peut donc simplifier le calcul en le retranchant des énergies. En notant :

$$\hat{\mathcal{H}}' = \hat{\mathcal{H}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \quad \text{et} \quad E' = E - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d}, \quad (14.98)$$

on cherche les énergies propres  $E'$ .

Nous avons vu dans le cours que la méthode variationnelle consiste à trouver les fonctions d'onde qui minimisent la fonctionnelle  $E[\psi] = \frac{\langle \psi | \hat{\mathcal{H}}' | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$ . Pour une fonction test consistant en une superposition linéaire d'états, tel que nous en avons fait la supposition, on peut appliquer la méthode de Ritz pour minimiser la fonctionnelle  $E[\psi]$ . On note  $\mathbf{c}$  le vecteur contenant les coefficients :

$$\mathbf{c} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}, \quad (14.99)$$

permettant de définir la fonction test. En notant  $S$  la matrice dont les éléments sont les produits scalaires  $S_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$ , la méthode de Ritz nous dit que minimiser la fonctionnelle se ramène à résoudre le système d'équations linéaires donné par :

$$H\mathbf{c} - ES\mathbf{c} = \mathbf{0} \quad (14.100)$$

On notera  $H'_{i,j} = \langle \varphi_i | \hat{\mathcal{H}}' | \varphi_j \rangle$  les éléments de matrice du Hamiltonien. Par symétrie, on remarque que  $H'_{11} = H'_{22}$ ,  $H'_{12} = H'_{21}$ ,  $S_{11} = S_{22} = 1$  et  $S_{12} = S_{21} = S$ . La forme analytique de ces coefficients est donnée dans le formulaire.

3. Donner la condition sur le déterminant du système (14.100), pour qu'il existe une solution non triviale. En déduire les énergies propres minimisant la fonctionnelle.

### Démonstration de la méthode de Ritz

On note  $\mathbf{c}$  le vecteur contenant les coefficients  $c_i$ , définissant la fonction de test  $|\psi\rangle$  comme une superposition linéaire d'états  $|\varphi_i\rangle$  :  $|\psi\rangle = \sum_i c_i |\varphi_i\rangle$ .

On cherche à minimiser la fonctionnelle  $E[\psi] = \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}$ . En notation matricielle, cela revient chercher les coefficients  $c_i$  tel que le vecteur  $\mathbf{c}$  minimise la fonctionnelle  $E[\psi] = \frac{\mathbf{c}^\dagger H \mathbf{c}}{\mathbf{c}^\dagger S \mathbf{c}}$ .

Pour cela, on cherche à annuler son gradient. Par aisance, on choisira plutôt d'appliquer le gradient portant sur les variables conjuguées  $c_i^*$ , que l'on note  $\nabla^*$ .

On veut donc  $\nabla^* E[\psi] = \mathbf{0}$ . On voit facilement que :

$$\begin{aligned}\nabla^* E[\psi] &= \frac{\mathbf{c}^\dagger S \mathbf{c} \nabla^* \mathbf{c}^\dagger H \mathbf{c} - \mathbf{c}^\dagger H \mathbf{c} \nabla^* \mathbf{c}^\dagger S \mathbf{c}}{(\mathbf{c}^\dagger S \mathbf{c})^2} = \frac{\nabla^* \mathbf{c}^\dagger H \mathbf{c} - \frac{\mathbf{c}^\dagger H \mathbf{c}}{\mathbf{c}^\dagger S \mathbf{c}} \nabla^* \mathbf{c}^\dagger S \mathbf{c}}{\mathbf{c}^\dagger S \mathbf{c}} \\ \Rightarrow \nabla^* E[\psi] &= \frac{\nabla^* \mathbf{c}^\dagger H \mathbf{c} - E[\psi] \nabla^* \mathbf{c}^\dagger S \mathbf{c}}{\mathbf{c}^\dagger S \mathbf{c}}.\end{aligned}$$

La fonctionnelle est donc minimale pour  $\mathbf{c}$  tel que :  $\nabla^* \mathbf{c}^\dagger H \mathbf{c} - E[\psi] \nabla^* \mathbf{c}^\dagger S \mathbf{c} = 0$ .

Pour n'importe quelle matrice  $M$ , on peut montrer que  $\nabla^* \mathbf{c}^\dagger M \mathbf{c} = M \mathbf{c}$ .

Sachant que par définition le minimum de la fonctionnelle correspond aux énergies propres du système :  $E[\psi] = E$  ; le calcul se résume alors à résoudre le système d'équations donné par :  $H \mathbf{c} - E S \mathbf{c} = \mathbf{0}$ .

Ce dernier admet une solution non triviale si et seulement si  $\det(H - ES) = 0$ .

Solution (suite)

On veut annuler le déterminant :  $\det (H' - E'S) = 0$ , soit :

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E'S_{11} & H'_{12} - E'S_{12} \\ H'_{21} - E'S_{21} & H'_{22} - E'S_{22} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} H'_{11} - E' & H'_{12} - E'S \\ H'_{12} - E'S & H'_{11} - E' \end{vmatrix} = 0$$

$$\Rightarrow (H'_{11} - E')^2 = (H'_{12} - E'S)^2$$

Ce qui mène à deux solutions correspondant aux deux énergies propres :

$$E'_1 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S} \quad \text{et} \quad E'_2 = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S}$$

4. Recherche des fonctions d'onde. Écrivez la condition de normalisation de la fonction d'onde. Explicitiez le système d'équations défini à l'équation (14.100). En substituant les énergies propres précédemment calculées, déduisez de ces trois équations les fonctions propres qui leur sont associées. Commentez leur parité.

Solution

La condition de normalisation s'écrit :

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1 \Rightarrow c_1^2 + c_2^2 + 2Sc_1c_2 = 1.$$

On a de plus le système d'équations :

$$\begin{cases} H'_{11}c_1 - E'c_1 + H'_{12}c_2 - E'Sc_2 = 0 \\ H'_{12}c_1 - E'Sc_1 + H'_{11}c_2 - E'c_2 = 0 \end{cases}$$

En substituant  $E'_1$  et  $E'_2$  dans le système précédent, on obtient chaque fois deux équations redondantes qui donnent :

$$c_1 = c_2 \text{ si } E' = E'_1 \quad \text{et} \quad c_1 = -c_2 \text{ si } E' = E'_2.$$

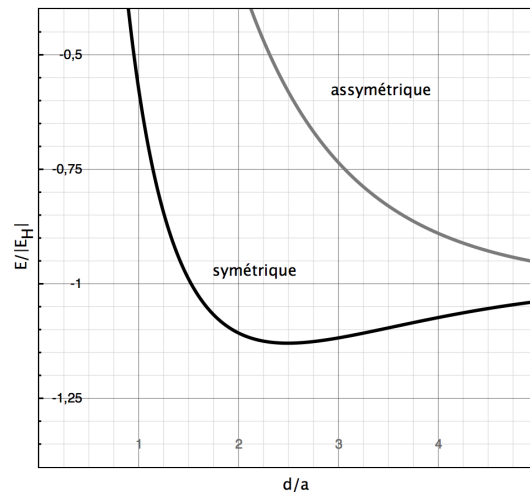
En ré-injectant ces résultats dans l'équation de normalisation on obtient les valeurs de  $c_1$  et  $c_2$ , qui donnent les deux fonctions propres suivantes :

$ \psi\rangle$ paire $E'$	$ \psi_1\rangle = \frac{ \psi_1\rangle +  \psi_2\rangle}{\sqrt{2}\sqrt{1+S}}$ paire $E'_1$	$ \psi_2\rangle = \frac{ \psi_1\rangle -  \psi_2\rangle}{\sqrt{2}\sqrt{1-S}}$ impaire $E'_2$
---------------------------------	--	--



## 14.2 Stabilité de la molécule

- Exprimez, pour les deux états propres, l'énergie totale  $E_{1/2}$  de la molécule  $H_2^+$ . La figure ci-dessous en donne l'allure. Discutez la stabilité de la molécule  $H_2^+$ .



### Solution

Les énergies totales sont données par  $E = E' + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d}$ . C'est-à-dire l'énergie de l'électron plus l'énergie provenant de l'interaction noyau/noyau.

On trouve donc :

$$\begin{aligned}
 E_{1/2} &= E'_{1/2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d} = \frac{H_{11} \pm H_{12}}{1 \pm S} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \\
 &= -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a} \left\{ \frac{1 + 2 \left[ \frac{a}{d} - \left(1 + \frac{a}{d}\right) e^{-\frac{2d}{a}} \right] \pm \left[ \left(1 + \frac{d}{a} + \frac{d^2}{3a^2}\right) e^{-\frac{d}{a}} + 2 \left(1 + \frac{d}{a}\right) e^{-\frac{d}{a}} \right]}{1 \pm \left(1 + \frac{d}{a} + \frac{d^2}{3a^2}\right) e^{-\frac{d}{a}}} \right\} \\
 &\quad + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a} \left\{ 2 \frac{a}{d} \right\}
 \end{aligned}$$

A partir du graphe, on voit que  $E_1$ , correspondant à l'état symétrique, présente un minimum local, pour  $d \simeq 2,5a$ . Pour cette distance, la molécule est stable. Ce n'est en revanche jamais le cas pour l'état anti-symétrique associé à  $E_2$ .

On parle alors d'état liant dans le premier cas et d'état anti-liant dans le second. à partir des fonctions d'onde représentées précédemment on voit de même que pour l'état anti-liant, la probabilité qu'a l'électron de se trouver entre les deux noyaux est strictement nulle, contrairement au cas liant.

6. Comparez, à la distance d'équilibre, l'énergie totale de la molécule  $|E_1|$ , avec l'énergie d'ionisation de l'hydrogène  $|E_H|$ . Concluez sur la stabilité relative de ces deux systèmes.

### Solution

A partir du graphique, on voit que pour  $d \simeq 2,5a$  ; on a  $|E_1| = 1,1|E_H|$ . Autrement dit, A l'équilibre :  $|E_1| > 1,1|E_H|$  et la molécule  $H_2^+$  est plus stable que le seul hydrogène. L'association de deux protons avec un électron a permis de diminuer l'énergie du système.

7. Calculez l'énergie approchée  $E'_1$  de l'électron seul, dans l'état liant pour les deux cas limites  $d \rightarrow 0$  et  $d \rightarrow \infty$ . Quelles devraient être ses valeurs exactes ?

### Solution

On trouve les développements limités suivants :

$$\begin{aligned} \overset{d \rightarrow \infty}{S} \rightarrow 0, \quad \overset{d \rightarrow \infty}{H_{11}} \rightarrow E_H, \quad \overset{d \rightarrow \infty}{H_{12}} \rightarrow 0 &\Rightarrow E'_1 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S} \xrightarrow{d \rightarrow \infty} E_H \\ \overset{d \rightarrow 0}{S} \rightarrow 1, \quad \overset{d \rightarrow 0}{H_{11}} \rightarrow 3E_H, \quad \overset{d \rightarrow 0}{H_{12}} \rightarrow 3E_H &\Rightarrow E'_1 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S} \xrightarrow{d \rightarrow 0} 3E_H \end{aligned}$$

Sans approximation, lorsque  $d \rightarrow \infty$  les deux noyaux deviennent indépendant et l'électron n'orbite plus qu'autour de l'un des deux. Le système est donc équivalent à un atome d'hydrogène seul. L'énergie attendue pour l'état fondamental de ce système est donc bien  $E_H$ .

Lorsque  $d \rightarrow 0$  le système est équivalent à un ion hydrogénoïde, ayant  $Z = 2$  protons. Nous avons alors vu dans le chapitre 7 que dans ce cas, l'énergie de l'état fondamental est  $Z^2 E_H$  soit  $4E_H$ .

Notre approximation variationnelle diverge donc du calcul exact aux courtes distances.

8. Quel autre paramètre pourrait-on faire varier afin d'améliorer notre approximation variationnelle et obtenir des résultats exacts dans les deux cas limites ?



Solution

Pour améliorer l'approximation, on peut faire varier le paramètre  $a$  qui est la distance caractéristique entre l'électron et le noyau dans l'état fondamental de l'atome d'hydrogène. Lorsque l'on rapproche les deux noyaux nous ne pouvons plus en effet considérer le système comme étant composé de deux atomes hydrogènes indépendants.

On introduit donc le paramètre  $\alpha$ , afin d'ajuster cette distance :  $a \rightarrow a/\alpha$ . Chacune des fonctions d'onde  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$  dans l'état  $1s$  est remplacée par :

$$\varphi_{1s}(\mathbf{r}) \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a}\right)^{3/2} e^{-r/a} \rightarrow \varphi_{\alpha}(\mathbf{r}) \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\alpha}{a}\right)^{3/2} e^{-r\alpha/a}$$

Avec toujours :  $\psi(\mathbf{r}) = c_1\varphi_{\alpha}(\mathbf{r}) + c_2\varphi_{\alpha}(\mathbf{r})$ .

Lorsque  $d \rightarrow \infty$ , on choisira  $\alpha = 1$  comme dans notre approche originelle. Par contre, lorsque  $d \rightarrow 0$ , on choisira  $\alpha = 2$  afin de coller au modèle de l'ion hydrogénoïde, dont la fonction d'onde à l'état fondamental est donnée par ( $Z$  étant le nombre de protons) :

$$\varphi_{1s}(\mathbf{r}) \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-Zr/a}$$

Remarque concernant l'état d'équilibre

Dans notre première tentative, en prenant simplement  $\psi(\mathbf{r}) = c_1\varphi_{1s}(\mathbf{r}) + c_2\varphi_{1s}(\mathbf{r})$  sans paramètre variable  $\alpha$ , nous obtenions une distance d'équilibre  $d \simeq 2,5a$ . Cette valeur reste largement supérieure à la valeur expérimentale  $d_{\text{exp.}} \simeq 1,98a = 1,05 \text{ \AA}$ .

En introduisant le paramètre supplémentaire  $\alpha$  et en utilisant pour fonction de test  $\psi(\mathbf{r}) = c_1\varphi_{\alpha}(\mathbf{r}) + c_2\varphi_{\alpha}(\mathbf{r})$ , on peut montrer qu'il faut choisir  $\alpha = 1,228$  pour minimiser l'énergie. Dans ce cas, on trouve une distance d'équilibre  $d \simeq 2a = 1,06 \text{ \AA}$  beaucoup plus proche de la valeur expérimentale.

### 14.3 Formulaire

$$\begin{aligned}
 S_{ij} &= \int \varphi_{1s}(\mathbf{r}_i) \varphi_{1s}(\mathbf{r}_j) d^3\mathbf{r} & H_{ij} &= \int \varphi_{1s}(\mathbf{r}_i) \hat{\mathcal{H}} \varphi_{1s}(\mathbf{r}_j) d^3\mathbf{r} \\
 S_{11} &= S_{22} = 1 & H_{11} &= H_{22} = E_H + 2E_H \left[ \frac{a}{d} - \left(1 + \frac{a}{d}\right) e^{-2d/a} \right] \\
 S_{12} &= S_{21} = S = \left(1 + \frac{d}{a} + \frac{d^2}{3a^2}\right) e^{-d/a} & H_{12} &= H_{21} = E_H S_{12} + 2E_H \left(1 + \frac{d}{a}\right) e^{-d/a}
 \end{aligned}$$

$$a = \frac{\mu e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} = 52,9 \cdot 10^{-12} \text{ m}$$

$$E_H = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a} = -13,6 \text{ eV}$$