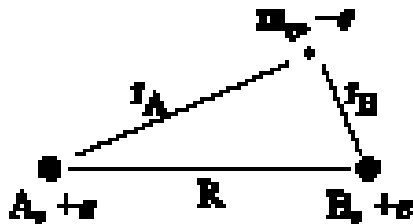


IV. L'ion moléculaire H_2^+

L'ion H_2^+ est formé de deux noyaux d'hydrogène A et B et d'un électron.



On supposera les deux noyaux fixes et on prendra $R = 1,06 \text{ \AA}$ (ce qui correspond à peu près à la valeur expérimentale). **L'axe moléculaire est l'axe Oz. On prendra l'origine des axes au milieu du segment AB.**

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B}$$

1) - Symétries de l'ion moléculaire

Cherchez les symétries de H_2^+ . En déduire la partie de l'espace suffisante pour calculer les densités électroniques afin d'obtenir, grâce à des opérations de symétrie, la surface d'isodensité électronique dans tout l'espace.

2) - Rappel de la définition de la densité électronique

Soit Ψ la fonction d'onde décrivant le mouvement de l'électron e dans H_2^+ . En un point M de l'espace, la densité électronique ou densité volumique de charge associée au nuage électronique est :

$$e|\Psi(M)|^2$$

où e est la valeur absolue la charge de l'électron. Si l'on exprime e , non pas en Coulomb, mais en nombre d'électrons, la densité électronique en M sera alors représentée par le même nombre que la densité volumique de probabilité de présence en ce point $|\Psi(M)|^2$.

3) - Calcul des fonctions d'onde

Nous utiliserons pour trouver les fonctions d'onde de H_2^+ la méthode des orbitales moléculaires (OM) dans laquelle les OM sont développées comme combinaisons linéaires des orbitales atomiques (OA). On se contentera de n'utiliser qu'une OA par atome d'hydrogène.

a) Quelle base d'orbitales atomiques (OA) $\chi_A(M)$ et $\chi_B(M)$ prenez-vous pour construire ces O.M. ? On écrira chaque OM sous la forme :

$$\Psi_i = N_i(\chi_A + \varepsilon_i \chi_B)$$

N_i est le coefficient de normalisation de l'OM.

b) Combien obtenez-vous d'orbitales moléculaires? Ecrivez leurs expressions et donnez leur type de symétrie. Déduire des conditions de symétrie l'expression de ϵ_i pour chaque OM. Calculez les coefficients de normalisation N_i de ces OM en fonction de l'intégrale de recouvrement S sachant que:

$$\int \chi_A^* \chi_A dv = \int \chi_B^* \chi_B dv = 1 \quad \int \chi_A^* \chi_B dv = \int \chi_B^* \chi_A dv = S$$

Note : S varie de 0 à 1 lorsqu'on passe des noyaux à l'infini ($R \rightarrow +\infty$) à une fusion des deux noyaux ($R = 0$). La résolution de cette intégrale se fait en coordonnées elliptiques ; le résultat est le suivant ($k=1$) :

$$S = e^{-kR} \left[1 + kR + \frac{k^2 R^2}{3} \right]$$

4) - Calcul des densités électroniques.

Nous allons tracer les courbes d'évolution de la densité électronique **selon l'axe interatomique Oz**. On donne en unités atomiques :

$$\chi_A(r_A, \theta_A, \varphi_A) = \frac{k^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-k r_A} \quad \chi_B(r_B, \theta_B, \varphi_B) = \frac{k^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-k r_B}$$

k est le numéro atomique de l'hydrogène ($k=1$)

a) Donner l'expression mathématique des fonctions Ψ_1 et Ψ_2 sur l'axe Oz. On utilisera comme variable z uniquement et on distinguera trois cas :

$$\text{a) } z \leq -R/2 \quad \text{b) } -R/2 < z < R/2 \quad z \geq R/2$$

b) Prendre $R = 1,06 \text{ \AA}$, calculer S .

c) Donner l'expression de $\chi_A^2(z)$, $\chi_B^2(z)$ et $\chi_A(z)\chi_B(z)$ dans les trois parties de l'axe. Exprimer Ψ_1^2 et Ψ_2^2 en fonction de ces trois fonctions.

d) Tracer dans l'intervalle $[-3\text{\AA}, +3\text{\AA}]$, les courbes Ψ_1^2 et Ψ_2^2 . Pour cela, calculer et tracer $\chi_A^2(z)$, $\chi_B^2(z)$ et $\chi_A(z)\chi_B(z)$, puis tracer enfin Ψ_1^2 et Ψ_2^2 .

On remarquera la présence ou l'absence de point nodal

5) - Courbes d'énergie potentielle :

L'énergie électronique de chaque état est l'énergie moyenne notée :

$$\langle E \rangle = \int \Psi_1 \hat{H} \Psi_2 dV$$

a) Analyser les courbes d'énergie E_1 et E_2 qui résultent du calcul de la valeur moyenne de l'hamiltonien associé à chaque fonction Ψ_1 et Ψ_2 . On donne les intégrales suivantes :

$$I = \int \frac{\chi_A^* \chi_A}{r_B} dv = \frac{1}{R} - \left(1 + \frac{1}{R}\right) e^{-2R} \quad \text{intégrale de Coulomb}$$

$$J = \int \frac{\chi_A^* \chi_B}{r_A} dv = (1 + R) e^{-R} \quad \text{intégrale d'échange}$$

$$E_H = \int \chi_A^* \left(-\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r_A} \right) \chi_A dv = -\frac{1}{2} \text{ u. a. } \quad \text{énergie d'un atome H}$$

- Exprimer l'énergie électronique de chaque état en fonction de I, J, S et E_H .
- Tracer les deux courbes sur un même graphe entre 0 et 5 Å.
- Montrer que quand R tend vers 0, les deux intégrales I et J tendent vers 1 u. a. (on pourra utiliser un développement limité des exponentielles).
- Discuter la valeur des asymptotes et leur signification physique

b) Ajouter à l'énergie électronique la répulsion entre les deux noyaux d'hydrogène et tracer alors les deux courbes d'énergie potentielle moléculaire correspondant aux deux états électroniques. Comparer ces deux courbes à celles obtenues précédemment.

Discuter pour les deux états Ψ_1 et Ψ_2 :

- les asymptotes
- l'existence d'un minimum (déterminé graphiquement)
- la profondeur du puits d'énergie potentielle