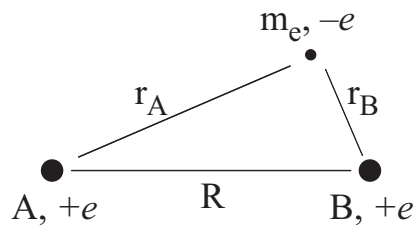


IV. L'ion moléculaire H_2^+

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) - 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 ($k=1$) :

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

Base d'OA : $\chi_A = 1s_A$ et $\chi_B = 1s_B$.

Par combinaison linéaire de ces deux OA, on obtient deux OM de symétrie σ (invariance par rotation autour de l'axe moléculaire).

La symétrie de l'ion H_2^+ impose que, dans les 2 OM, le poids des OA $1s_A$ et $1s_B$ (valeur absolue des coefficients LCAO) soit identique. Par conséquent, $\epsilon_1 = 1$ et $\epsilon_2 = -1$, d'où :

$$\Psi_1 = N_1 (1s_A + 1s_B) = \sigma_g$$

$$\Psi_2 = N_2 (1s_A - 1s_B) = \sigma_u$$

Les coefficients N_1 et N_2 sont déterminés en appliquant la contrainte de normalisation :

$$\int \Psi_1^2 dV = 1 \Rightarrow N_1^2 \int (1s_A + 1s_B)^2 dV = 1$$

$$\Rightarrow N_1^2 \left(\underbrace{\int 1s_A 1s_A dV}_{=1} + \underbrace{\int 1s_B 1s_B dV}_{=1} + 2 \underbrace{\int 1s_A 1s_B dV}_{=S} \right) = 1 \Rightarrow N_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}$$

De même,

$$N_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$$

L'évolution de l'intégrale S en fonction de R est représentée sur la Figure 1.

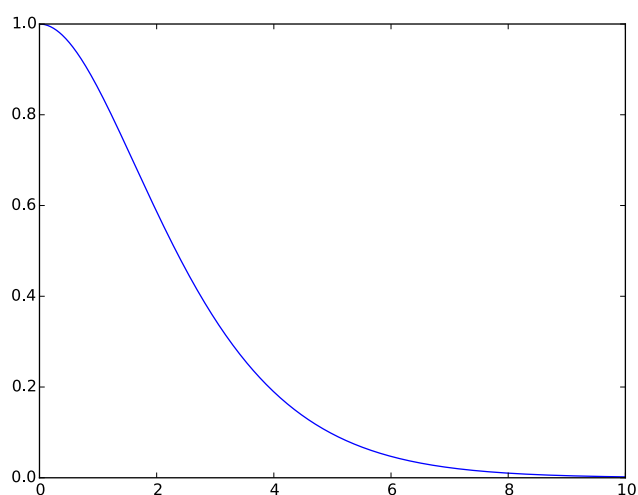


Figure 1 : Evolution de l'intégrale de recouvrement S en fonction de la distance interatomique R .

3) - Courbes d'énergie potentielle :

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

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

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 :

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

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

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

- 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).
- 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.
- Discuter la valeur des asymptotes et leur signification physique

L'évolution des intégrales I et J en fonction de R est représentée sur la Figure 2.

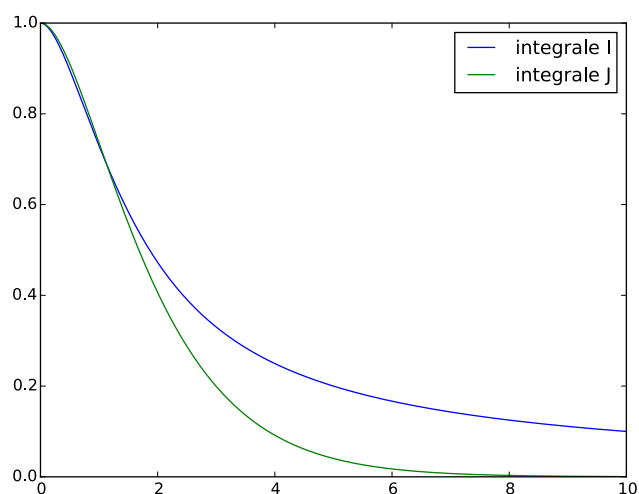


Figure 2 : Evolution des intégrales I et J en fonction de la distance interatomique R .

Expression des énergies électroniques :

$$\langle E_1 \rangle = \int \sigma_g \hat{H} \sigma_g dV = N_1^2 \int (1s_A + 1s_B) \left(-\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} \right) (1s_A + 1s_B) dV$$

$$\begin{aligned} \langle E_1 \rangle = & N_1^2 \left\{ \int (1s_A) \left(-\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r_A} \right) (1s_A) dV + \int (1s_B) \left(-\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r_B} \right) (1s_B) dV \dots \right. \\ & + \int (1s_A) \left(-\frac{1}{r_B} \right) (1s_A) dV + \int (1s_B) \left(-\frac{1}{r_A} \right) (1s_B) dV \dots \\ & + \int (1s_A) \left(-\frac{1}{r_B} \right) (1s_B) dV + \int (1s_B) \left(-\frac{1}{r_A} \right) (1s_A) dV \dots \\ & \left. + \int (1s_A) \left(-\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r_A} \right) (1s_B) dV + \int (1s_B) \left(-\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r_B} \right) (1s_A) dV \right\} \end{aligned}$$

$$\langle E_1 \rangle = \frac{1}{(1+S)} (2E_H - 2I - 2J + 2E_H S) = E_H - \frac{I+J}{1+S}$$

De même :

$$\langle E_2 \rangle = E_H - \frac{I-J}{1-S}$$

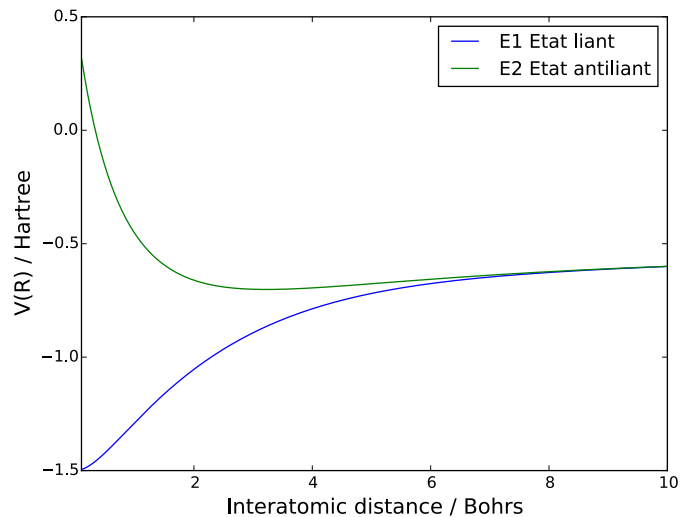


Figure 3: Evolution de E_1 et E_2 en fonction de la distance interatomique R .

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 :

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

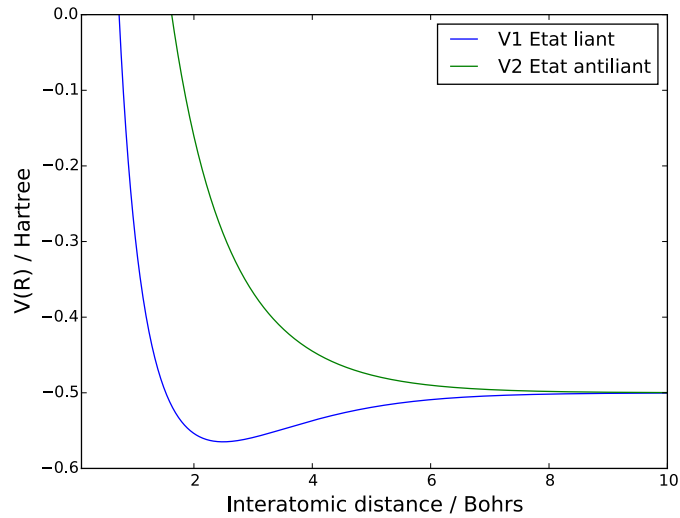


Figure 4: Evolution de l'énergie potentielle totale en fonction de la distance interatomique R.

4) - Calcul des densités électroniques le long de l'axe Oz

Rappel de la définition de la densité électronique

Soit Ψ la fonction d'onde décrivant le mouvement de l'électron 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 : $e|\Psi(M)|^2$.

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

Pour l'état σ_g :

$$\sigma_g^2 \propto |1s_A + 1s_B|^2 = |1s_A|^2 + |1s_B|^2 + 2 \cdot 1s_A \cdot 1s_B > |1s_A|^2 + |1s_B|^2$$

$$z \leq -R/2 \Rightarrow \sigma_g^2 = \frac{N_1^2}{\pi} (\exp(2z+R) + \exp(2z-R) + 2\exp(2z))$$

$$-R/2 \leq z \leq R/2 \Rightarrow \sigma_g^2 = \frac{N_1^2}{\pi} (\exp(-2z-R) + \exp(2z-R) + 2\exp(-R))$$

$$z \geq R/2 \Rightarrow \sigma_g^2 = \frac{N_1^2}{\pi} (\exp(-2z-R) + \exp(-2z-R) + 2\exp(-2z))$$

La densité électronique sur la liaison est supérieure à la simple somme des densités atomiques. La formation de l'OM σ_g conduit donc à une **accumulation du nuage électronique entre les deux noyaux**. C'est le signe d'une **interférence constructive entre les fonctions d'onde atomiques**. Il y a en conséquence une forte densité électronique entre les atomes, qui contribue à assurer la cohésion de la molécule en **écrantant la répulsion entre les deux noyaux** : la partie du nuage électronique située entre les noyaux exerce une attraction sur ces noyaux et s'oppose donc à leur répulsion mutuelle. *L'orbitale moléculaire σ_g est dite « liante ».*

Pour l'état σ_u :

$$\sigma_u^2 \propto |1s_A - 1s_B|^2 = |1s_A|^2 + |1s_B|^2 - 2 \cdot 1s_A \cdot 1s_B < |1s_A|^2 + |1s_B|^2$$

$$z \leq -R/2 \Rightarrow \sigma_u^2 = \frac{N_2^2}{\pi} (\exp(2z+R) + \exp(2z-R) - 2\exp(2z))$$

$$-R/2 \leq z \leq R/2 \Rightarrow \sigma_u^2 = \frac{N_2^2}{\pi} (\exp(-2z-R) + \exp(2z-R) - 2\exp(-R))$$

$$z \geq R/2 \Rightarrow \sigma_u^2 = \frac{N_2^2}{\pi} (\exp(-2z-R) + \exp(-2z-R) - 2\exp(-2z))$$

Dans l'orbitale antisymétrique σ_u , les **interférences** dues au recouvrement des deux OA sont **destructives**. Ceci est dû au fait que l'on fait interférer deux "ondes atomiques" de signes opposés. La densité du nuage électronique s'appauvrit entre les deux noyaux (avec un point nodal en $z = 0$) et la répulsion nucléaire est amplifiée. L'énergie doit donc bien être supérieure à celle de l'état σ_g . *L'orbitale moléculaire σ_u est dite « antiliante ».*

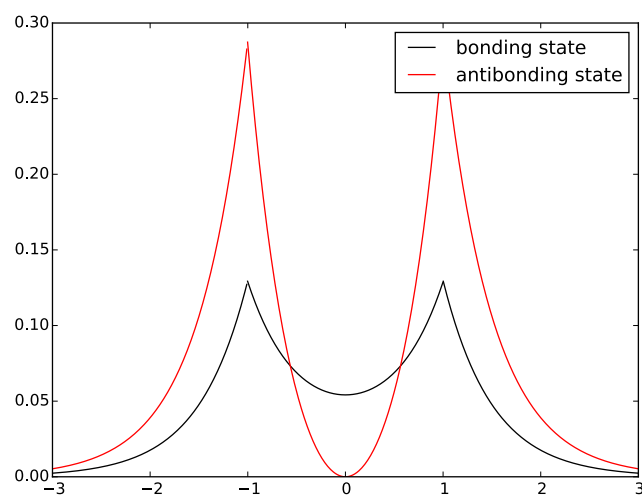


Figure 5 : Evolution de la densité électronique de l'état liant et de l'état antiliant le long de l'axe Oz, pour une distance interatomique $R = 1,06 \text{ \AA}$.

Note: l'amplitude des interférences dépend de la distance interatomique R (voir Figure 6). Plus la distance R est grande, plus l'amplitude des interférences est faible. Au delà de $2.5 \text{ \AA}$, le terme d'interférence $1s_A \cdot 1s_B$ est négligeable. Les densités σ_g^2 et σ_u^2 sont alors égales à la somme des densités atomiques.

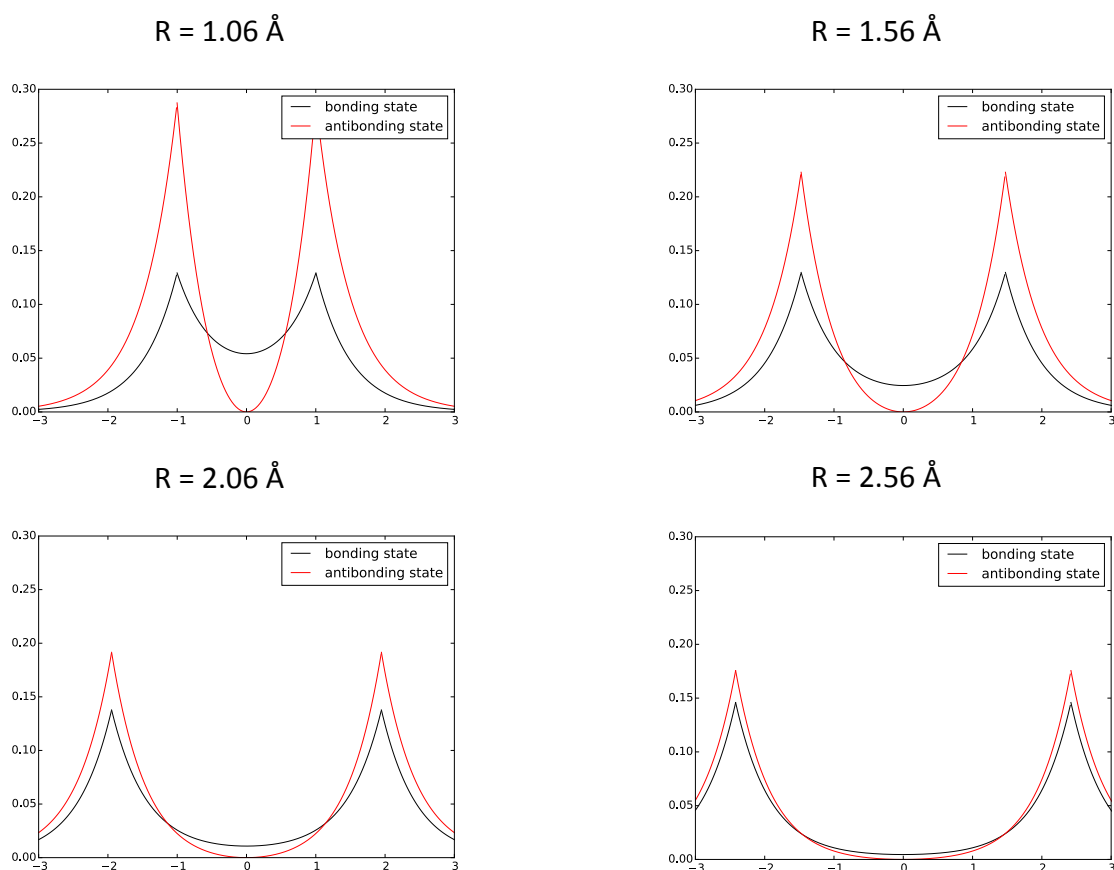
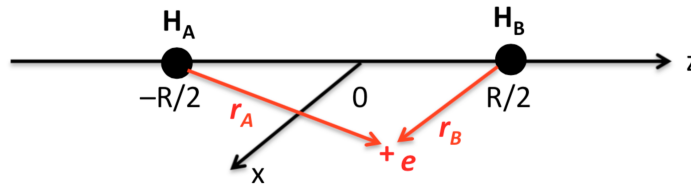


Figure 6 : Evolution de la densité électronique de l'état liant et de l'état antiliant le long de l'axe Oz, pour différentes valeurs de la distance interatomique R .

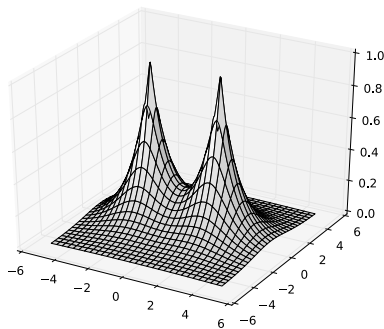
4) - Calcul des densités électroniques sur le plan xOz

Comme dans le cas précédent, les fonctions σ_g et σ_u dépendent des distances r_A et r_B . Ces dernières sont déterminées à partir de la norme des vecteurs $\mathbf{r}_A$ et $\mathbf{r}_B$ (représentés sur la figure ci-dessous), qui dépendent des coordonnées (x,z) de l'électron dans le plan xOz.

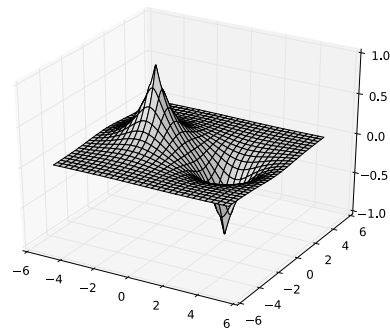


Représentation 3D des fonctions σ_g et σ_u :

Orbitale Liante – courbe 3D

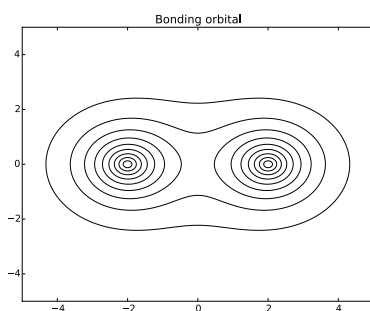


Orbitale Anti-Liante – courbe 3D



On utilise également des représentations similaires à celles employées pour les atomes, telles que la représentation de surfaces d'isovaleurs ou d'isodensité. On a représenté ci-dessous les courbes d'isovaleurs des orbitales σ_g et σ_u dans un plan contenant les deux noyaux :

Orbitale Liante – isovaleurs



Orbitale Anti-Liante – isovaleurs

