

Molécule d'hydrogène H₂

Applications du cours de S. Humbel

Jan. 2022

1 Objectifs

Étudier la molécule de H₂ à l'équilibre et à la dissociation dans le cadre de la méthode Hartree-Fock : étudier les termes qui contribuent à l'énergie de la molécule à plusieurs distances et construire les courbes correspondantes. Renvoyez par email votre rapport, qui sera court et synthétique, accompagné du fichier tableur (excel ou autre) qui contiendra les détails.

2 Concepts

1. **Contributions énergétiques.** La molécule de H₂ est constituée de deux noyaux (chargés positivement) et de deux électrons (chargés négativement). Son énergie totale est la somme des termes de potentiels ($\hat{V}_{N/N} + \hat{V}_{e^-/N} + \hat{V}_{e^-/e^-}$) et du terme cinétique des électrons (\hat{T}_e). ^(a) On tracera les courbes de ces contributions à l'énergie pour la molécule H₂, en fonction de la distance R entre les deux atomes.
2. **Défaut de la méthode Hartree-Fock.** La méthode Hartree-Fock surestime l'importance des termes ioniques de type $H^+ - H^-$ au sein de la molécule.
 - Les courbes permettront de montrer ce défaut.
 - Les données de H[•] et H⁻ permettront de l'expliquer.

Calculs : Dans ce TP, on utilisera la base minimale (STO-3G), les calculs seront en symétrie D_{4h} ou D_{2h} . On ne fera pas de correction thermodynamique (pas de ZPE, etc).

Valeurs de référence : Les valeurs de référence pour la molécule de H₂ sont les suivantes :

- distance d'équilibre : $r_e = 0.741 \text{ \AA}$ (valeur expérimentale) ;
- énergie de dissociation : 455.0 kJ/mol (valeur calculée à un très haut niveau de calcul). ^(b)

On rappelle que 1.00000 Hartree = 2625.5 kJ/mol.

(a). Dans l'approximation des noyaux fixes (Born-Oppenheimer) : $\hat{T}_N = 0$

(b). Molecular Electronic-Structure Theory T. Helgaker, P. Jorgensen, J. Olsen Wiley et Sons (2000)

3 Courbe de dissociation : sur ordinateur

Tracer la courbe de dissociation de H_2 . Pour obtenir cette courbe, on fera une série de calculs au niveau HF ST0-3G, autour de la géométrie d'équilibre (0.65, 0.70 et 0.75 Å, par exemple) et une seconde série en doublant la distance (1.5, 3.0 et 6.0 Å). Un exemple de fichier est donné.

Dans Chemcompute, pour préserver la symétrie et modifier la géométrie, il faut le faire dans le panneau "3D Panel" avant de transférer à l'étape suivante "Next" : dans "3D Panel", la case "Advanced Option" permet de modifier précisément la géométrie "Manually alter coordinates". On pensera à resymétriser chaque fois.

Exemple de fichier d'entrée :

```
!
!   GAMESS Calculation input file public job 320825
!
$CONTRL SCFTYP=RHF MAXIT=200 RUNTYP=ENERGY
      COORD=UNIQUE MULT=1
      ICHARG=0
      MOLPLT=.FALSE. PLTORB=.FALSE. $END
$SYSTEM TIMLIM=2879 MWORDS=250 $END

$STATPT OPTTOL=0.0005 NSTEP=999 $END
$BASIS  GBASIS=STO NGAUSS=3 $END

$SCF    DIRSCF=.T. $END
$GUESS  GUESS=HUCKEL $END

$DATA

Dnh 4

H      1.0      -0.000      0.000      -0.400
$END
```

L'Energie totale est la somme des 3 termes potentiels ($\hat{V}_{N/N} + \hat{V}_{e-/N} + \hat{V}_{e-/e-}$) et du terme cinétique (\hat{T}_e). On trouve ces valeurs près des mots **ENERGY COMPONENTS** dans l'onglet du fichier ouput. **Vous tracerez l'évolution des 3 termes potentiels et de l'énergie totale.** Le terme d'énergie cinétique ne sera pas tracé. ^(c)

4 Exploiter/comprendre les résultats

Dissociation homolytique de H_2 Un bon calcul de la dissociation de H_2 devrait conduire à 2 atomes d'hydrogène séparés, H^\bullet . Pour connaître les valeurs des énergies que l'on devrait avoir, il faut calculer les termes précédents pour un atome d'hydrogène, et multiplier par 2.

Vous trouverez plus bas les résultats pour l'atome d'hydrogène seul (H^\bullet), ainsi que pour l'hydrure (H^-) dont vous pouvez avoir besoin pour l'interprétation.

(c). Pour chaque calcul on copie/collera dans le tableau : le numéro du job, la distance, l'énergie totale ("électronique") et les 3 contributions recherchées.

- Situez le minimum de l'énergie (Electronic Energy). Vous estimerez ainsi la distance d'équilibre (d_{eq}). Vous pouvez la comparer à la valeur de référence.
- L'énergie de dissociation pourra être évaluée en comparant l'énergie à la distance d'équilibre ($E(d_{eq})$) à celle à grande distance ($E(100)$, à 100 Å). Vous remarquerez que cette valeur est beaucoup plus grande que la valeur expérimentale donnée plus haut.
- En revanche, on trouve le bon ordre de grandeur si on compare $E(d_{eq})$ à l'énergie de 2 H[•]. Donnez cette valeur en vous servant des valeurs données en Annexe.
- Pour l'analyse individuelle des contributions à l'énergie totale de la molécule quand la distance varie, vous ne regarderez que les 3 termes potentiels : $\hat{V}_{N/N}$, $\hat{V}_{e^-/N}$, et \hat{V}_{e^-/e^-} . On trouve leur valeur dans les fichiers. Tracez les graphiques correspondant, commentez la tendance à longue distance de chacun et comparer à ce que l'on trouve quand on dissocie en faisant la somme de 2 H[•].

Par exemple vous pourrez préciser en une phrase simple pourquoi la répulsion nucléaire doit tendre vers zéro quand la distance tend vers l'infini. Et indiquer si la valeur obtenue à 100 Å. est conforme.

Faites de même avec les énergies électron/noyau et électron/électron.

ANNEXE : Données aidant à l'analyse Les jobs 317166 et 306232 contiennent les résultats de calculs (faits au niveau HF/STO-3G) pour l'hydrogène radical H[•] et l'hydrure anion H⁻. Vous pouvez vous en servir pour voir des valeurs égales à celles relevées à 100 Å.

Résultats du job 317166 : Atome d'Hydrogène H[•]

```

-----
ENERGY COMPONENTS
-----
      ONE ELECTRON ENERGY =      -0.4665818504
      TWO ELECTRON ENERGY =      -0.0000000000
      NUCLEAR REPULSION ENERGY =      0.0000000000
      -----
      TOTAL ENERGY =      -0.4665818504

ELECTRON-ELECTRON POTENTIAL ENERGY =      -0.0000000000
NUCLEUS-ELECTRON POTENTIAL ENERGY =      -1.2266137303
NUCLEUS-NUCLEUS POTENTIAL ENERGY =      0.0000000000
      -----

```

Résultats du job 306232 : Anion Hydrure H⁻

```

-----
ENERGY COMPONENTS
-----
      ONE ELECTRON ENERGY =      -0.9331637008
      TWO ELECTRON ENERGY =      0.7746059442
      NUCLEAR REPULSION ENERGY =      0.0000000000
      -----
      TOTAL ENERGY =      -0.1585577566

ELECTRON-ELECTRON POTENTIAL ENERGY =      0.7746059442
NUCLEUS-ELECTRON POTENTIAL ENERGY =      -2.4532274606
NUCLEUS-NUCLEUS POTENTIAL ENERGY =      0.0000000000
      -----

```