

## TP 9

# Molécule d'hydrogène H<sub>2</sub>

### 9.1 Objectifs

Étudier la molécule de H<sub>2</sub> à l'équilibre et à la dissociation dans le cadre de la méthode Hartree-Fock : calculer les termes qui contribuent à l'énergie de la molécule à plusieurs distances et construire les courbes correspondantes. Pas de correction thermodynamique (pas de ZPE, etc).

### 9.2 Concepts

1. **LCAO.** Les orbitales moléculaires sont construites en LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) : elles sont une combinaison linéaire des orbitales atomiques, ici des  $1s$  (puisque on utilise des fonctions gaussiennes, les orbitales moléculaires sont donc des combinaisons linéaires entre les fonctions de type  $1s$  centrées sur chaque atome). En partant de deux orbitales atomiques, on génère deux orbitales moléculaires. Dans l'état fondamental seule l'orbitale à plus basse énergie est occupée.
2. **Contributions énergétiques.** La molécule de H<sub>2</sub> 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 ( $\hat{T}_e$ ).<sup>(a)</sup> On tracera les courbes de ces contributions à l'énergie de H<sub>2</sub> en fonction de la distance  $R$  entre les deux atomes.
3. **Qualités de la méthode Hartree-Fock.** La méthode Hartree-Fock utilise un déterminant de Slater. Donc sa fonction d'onde est antisymétrique par l'échange de 2 électrons. Elle respecte ainsi le principe de Pauli.
4. **Défaut de Hartree-Fock.** Puisqu'elle n'a qu'un seul déterminant, la fonction d'onde Hartree-Fock surestime l'importance des termes ioniques. Ce n'est pas gênant pour les propriétés des molécules à proximité de la géométrie d'équilibre. C'est d'ailleurs pour cela que l'on a pu l'utiliser dans la plupart des TP. Cependant ce défaut s'exprime lorsque la molécule est déformée loin de sa géométrie d'équilibre.  
Les courbes permettront de mieux comprendre comment ce défaut de la méthode (termes ioniques surestimés) se traduit dans les chiffres.

Au cours de ce TP, on utilisera la base minimale (STO-3G). On gardera la symétrie  $D_{4h}$ .

**Valeurs de référence.** Les valeurs de référence pour la molécule de H<sub>2</sub> 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).<sup>(b)</sup>

On rappelle que  $1.00000 \text{ Hartree} = 2625.5 \text{ kJ/mol}$ .

**Prérequis.** Utilisation d'un programme de calcul, savoir éditer un fichier de texte, utiliser un tableur, savoir développer un déterminant de Slater.

(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)

### 9.3 Courbe de dissociation : sur ordinateur

**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. La valeur obtenue (proche de -1. H) est la référence des énergies relatives.

Pour calculer  $H\bullet$  pensez à modifier le méthode RHF en ROHF pour permettre d'avoir un électron célibataire, et ajustez la multiplicité de spin.

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). Comme indiqué dans l'exemple, on utilisera la symétrie  $D_{4h}$ . 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 :

<pre>!! filename=HH_75pm ! GAMESS Calculation input file \$CONTRL   SCFTYP=RHF MAXIT=200 RUNTYP=ENERGY   COORD=UNIQUE MULT=1 ICHARG=0 \$END \$SYSTEM TIMLIM=2879 MWORDS=250 \$END \$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 \$END \$SCF DIRSCF=.T. \$END \$GUESS GUESS=HUCKEL \$END \$DATA   Distance 0.75 Angs   Dnh 4    H 1.0 0.00 0.00 -0.375 \$END</pre>	<p>Titre Groupe de sym ... ligne vide un seul atome est donné, le second sera construit</p>
---	---

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. Pour chaque calcul on copie/collera dans le tableur : le numéro du job, la distance, l'énergie totale ("électronique") et les 4 contributions recherchées.

#### Exploiter les résultats

- La somme des 4 contributions (ou tout simplement l'"Electronic Energy") à proximité du minimum vous permet de situer le minimum de l'énergie (en vous servant de l'approximation harmonique). Vous estimerez ainsi la distance d'équilibre. Vous pouvez la comparer à la valeur de référence.
- L'énergie de dissociation pourra être évaluée en se servant de la valeur à la distance d'équilibre ainsi qu'une valeur à grande distance (6 Å ou même 100 Å). On la compare à la valeur expérimentale donnée plus haut.
- Pour l'analyse individuelle des évolutions des contributions à l'énergie totale de la molécule quand la distance varie, tracez les graphiques correspondant, étudiez la tendance à longue distance de chacun et la comparer à la dissociation (correcte) de 2  $H\bullet$ . Par exemple la répulsion nucléaire doit tendre vers zéro quand la distance tend vers l'infini.

## 9.4 Que se passe-t-il à longue distance ? Papier et crayon

La courbe de dissociation nous donne une valeur surestimée de l'énergie de dissociation. L'énergie de  $H_2$  à longue distance est trop haute car le terme bielectronique ne tend pas vers zéro, alors qu'il le devrait (notez bien que les énergies totales sont négatives). On veut comprendre la raison de ce comportement, et comprendre les valeurs des chiffres que l'on obtient.

Soit  $H_2$  :  $H_a-H_b$  et la base d'OA de type  $1s$   $\{a, b\}$  centrée sur les atomes. On construit avec cette base les orbitales  $\sigma$  et  $\sigma^*$  (liantes et anti-liantes), orthogonales, décrivant la molécule  $H_a-H_b$ .

$$\begin{cases} \sigma = \frac{1}{\sqrt{2}}(a + b) \\ \sigma^* = \frac{1}{\sqrt{2}}(a - b) \end{cases} \quad (\text{en considérant que les orbitales } a \text{ et } b \text{ sont orthonormées}) \quad (9.1)$$

1. Dessinez le diagramme des orbitales  $\sigma$  et  $\sigma^*$ , avec l'allure de ces orbitales moléculaires.
2. Développez la fonction d'onde  $\Psi_{HF} = |\sigma\bar{\sigma}|$  pour faire apparaître les déterminants :  $|a\bar{a}|$ ,  $|b\bar{b}|$ ,  $|a\bar{b}|$  et  $|b\bar{a}|$ .

Les termes  $|a\bar{a}|$  et  $|b\bar{b}|$  sont appelés termes ioniques. Ils décrivent le cas où les deux électrons sont proches d'un même noyau. Les termes  $|a\bar{b}|$  et  $|b\bar{a}|$  sont les termes covalentes.

À la géométrie d'équilibre, les deux noyaux sont rapprochés (et les électrons aussi, en moyenne). La probabilité pour que les deux électrons soient localisés sur un même noyau n'est pas nulle. Il est donc acceptable d'avoir des termes ioniques.

À longue distance en revanche, on dissocie vers deux atomes d'hydrogène. Dans la méthode Hartree-Fock, les termes ioniques auront le même poids ( $\frac{1}{4} + \frac{1}{4} = \frac{1}{2}$ ) sur toute la courbe de dissociation. Réfléchissez si cette description est valable à longue distance, et quel impact les termes ioniques ont sur l'énergie globale.

Vous devrez guider votre analyse par le calcul de  $H_2$  à  $100\text{\AA}$ , de  $H\bullet$  et de  $H^-$ . Par exemple quelle est la relation entre le terme de répulsion bielectronique dans  $H^-$  et dans  $H_2$  à  $100\text{\AA}$  ? Et entre les termes d'attraction électron/Noyau de  $H\bullet$ , de  $H^-$  et de  $H_2$  à  $100\text{\AA}$  ? Quid des termes d'énergie cinétique ?