

Molécule d'hydrogène H₂

Sujet de 2ieme session de master de modélisation; Dakar/Marseille

1^{er} octobre 2021

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

1 Objectifs

Étudier la molécule de H₂ 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).

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 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 de H₂ 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_{ih} , D_{4h} ou même D_{2h} .

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

Valeurs de référence. Les valeurs de référence pour la molécule de H_2 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.

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

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.

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.

Exploiter les résultats

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

- 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●. Par exemple la répulsion nucléaire doit tendre vers zéro quand la distance tend vers l'infini.