

# L'ion moléculaire $H_2^+$

## 1 Introduction

L'ion hydrogène moléculaire (IHM) est la plus simple des molécules stables (plus précisément le plus simple des ions moléculaires stables) : il ne comporte que deux protons et un électron. Cette espèce est bien connue expérimentalement (voir par exemple [1]). Elle se rencontre dans les décharges électriques en atmosphère d'hydrogène, dans les nuages interstellaires et dans les plasmas. On étudie aussi les isotopes de cet ion ( $HD^+$ ,  $D_2^+$ ) de même que des ions hétéroatomiques comme  $AB^{Z_A+Z_B-1}$ . On peut également envisager des homologues de plus haut poids moléculaire ( $H_n^+$ ).

Les premiers calculs concernant l'IHM, faits dans le cadre de la mécanique classique, en supposant les noyaux fixes, ont conclu que l'ion était instable. Cette conclusion est inversée lorsque l'on abandonne l'hypothèse de Born-Oppenheimer (noyaux fixes).

Il y a deux manières d'aborder l'étude de  $H_2^+$  par la mécanique quantique : de façon approchée, par une méthode variationnelle (orbitales moléculaires) comme expliqué dans [2], ou de façon exacte. C'est cette dernière méthode qui est envisagée ici. Très rapidement après l'apparition de la mécanique quantique, plusieurs auteurs ont démontré la stabilité de l'IHM dans le cadre de ce formalisme [3–6]. Ces auteurs écrivent la solution sous forme d'un développement en série puis obtiennent les valeurs propres comme solutions d'équations impliquant, soit des déterminants infinis soit des fractions continues.

Dans ce projet, nous vous proposons de voir comment mettre en équation l'IHM, selon les recettes de la mécanique quantique, puis de programmer la résolution purement numérique de l'équation de Schrödinger pour obtenir les énergies et les fonctions d'onde de ce système.

## 2 Le modèle

Nous supposons que les deux noyaux d'hydrogène (protons), notés respectivement A et B, sont immobiles, à la distance  $D$  l'un de l'autre ( $D$  sera le paramètre principal du problème). L'axe  $Oz$  traverse les deux noyaux. Le système physique est invariant par rotation autour de  $Oz$  (symétrie cylindrique) et par symétrie ponctuelle autour de l'origine. La position de l'électron peut être définie par  $r_A$  et  $r_B$ , ses distances aux noyaux A et B et par un angle,  $\phi$ , qui décrit sa rotation autour de l'axe internucléaire.

En coordonnées cartésiennes, l'équation de Schrödinger relative au problème s'écrit

$$\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) - \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (1)$$

Comme d'habitude, le premier terme représente l'énergie cinétique de l'électron de masse  $m_e$  et le deuxième terme, l'énergie potentielle (électrostatique) de ce même électron interagissant avec les deux noyaux.  $q_e$  est, en valeur absolue, la charge de chacune des particules.  $E$  est l'énergie de l'électron, dont la fonction d'onde au point  $\mathbf{r}$  vaut  $\psi(\mathbf{r})$ .

Numériquement,  $\hbar \simeq 10^{-34}$  J.s et  $q_e \simeq 1,6 \times 10^{-19}$  C. Les ordinateurs apprécient modérément les nombres très grands ou très petits. D'autre part, les mathématiques traitent

de grandeurs sans dimensions. Il est donc commode (et même recommandé) de choisir des variables sans dimensions prenant des valeurs « moyennes ». Cela revient à changer de système d'unités. Le but sera atteint en prenant, comme unités, des quantités du même ordre de grandeur que les variables qui vont intervenir. Ainsi, nous choisissons comme unité de longueur le rayon de Bohr,  $a_0 = 0,529 \times 10^{-10}$  m et comme unité d'énergie, le rydberg ou encore l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental, soit 13,6 eV ; ces choix définissent en partie le système d'unités de Slater [7]. Avec ces nouvelles unités, l'équation (1) devient

$$\left(-\nabla^2 - \frac{2}{r_A} - \frac{2}{r_B}\right)\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (2)$$

Pour avancer, il faudrait exprimer  $r_A$  et  $r_B$  en fonction des coordonnées cartésiennes de l'électron puis résoudre l'équation aux dérivées partielles (2). On sait, depuis 1927, que cette approche est vouée à l'échec. La solution, introduite par le physicien danois Burrau [3], consiste à choisir un système de coordonnées mieux adapté au problème, les coordonnées confocales [8,9]. On verra que l'équation de Schrödinger se sépare alors en trois équations différentielles ordinaires, d'une façon analogue à ce qui se passe pour un atome, mais en respectant la symétrie cylindrique du problème. Les coordonnées elliptiques confocales sont définies comme suit :

$$\xi \equiv \frac{r_A + r_B}{D} \quad ; \quad \eta \equiv \frac{r_A - r_B}{D}, \quad (3)$$

auxquelles s'ajoute l'angle  $\phi$  de rotation autour de l'axe internucléaire. Les relations inverses s'écrivent

$$r_A = \frac{D}{2}(\xi + \eta) \quad ; \quad r_B = \frac{D}{2}(\xi - \eta). \quad (4)$$

Citons encore les relations utiles

$$\frac{2}{r_A} = \frac{4}{D(\xi + \eta)} \quad ; \quad \frac{2}{r_B} = \frac{4}{D(\xi - \eta)}. \quad (5)$$

La signification de ces coordonnées est précisée sur la figure 1, dans le cas particulier d'un problème plan.

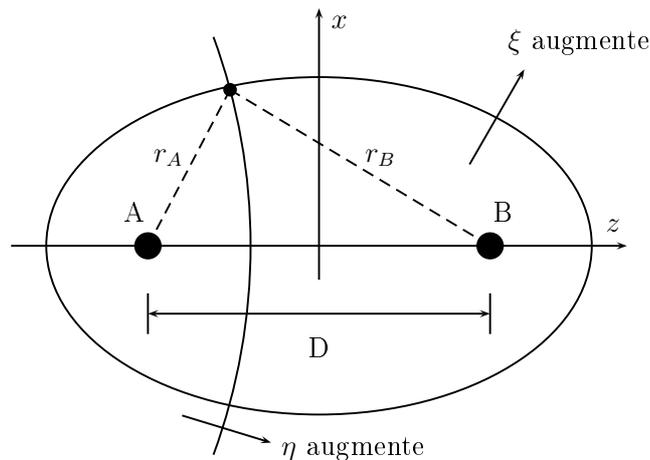


FIGURE 1 – Les coordonnées confocales planes.

La condition  $\xi = \text{constante}$  définit une famille d'ellipses de foyers A et B tandis que  $\eta = \text{constante}$  définit une famille d'hyperboles (deux branches) de mêmes foyers. Ces deux

ensembles de courbes forment un système orthogonal. La variable  $\xi$  joue un rôle analogue à  $r$  en coordonnées sphériques. Quand  $\eta$  croît, le point de coordonnées  $(\xi, \eta)$  tourne autour de l'origine ce qui suggère que cette variable est semblable à l'angle  $\theta$  des coordonnées sphériques.

Pour passer à trois dimensions, il suffit d'imaginer que l'on fait tourner la figure 1 autour de l'axe des  $z$  : les ellipses engendrent des ellipsoïdes confocaux et les hyperboles donnent naissance à des hyperboloïdes à deux nappes.

Avec ces variables, le laplacien s'écrit

$$\nabla^2 = \frac{4}{D^2(\xi^2 - \eta^2)} \left\{ \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[ (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right] + \left[ \frac{1}{\xi^2 - 1} + \frac{1}{1 - \eta^2} \right] \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\} \quad (6)$$

et l'équation de Schrödinger devient

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left[ (\xi^2 - 1) \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[ (1 - \eta^2) \frac{\partial \psi}{\partial \eta} \right] + \left( \frac{1}{\xi^2 - 1} + \frac{1}{1 - \eta^2} \right) \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + [c^2(\xi^2 - \eta^2) + 2D\xi] \psi = 0. \quad (7)$$

Nous avons utilisé la relation

$$\frac{2}{r_A} + \frac{2}{r_B} = \frac{4}{D} \frac{2\xi}{\xi^2 - \eta^2}$$

et posé

$$c^2 = \frac{1}{4} ED^2. \quad (8)$$

Nous résolvons (7) par la méthode de séparation des variables. Celle-ci consiste à poser  $\psi = R(\xi)S(\eta) \exp(im\phi)$ , où la forme de la fonction de  $\phi$  est choisie par analogie avec le cas atomique. Pour l'instant,  $m$  est une « constante de séparation » qui ressemble fort à un nombre quantique. On a alors  $\partial^2 \psi / \partial \phi^2 = -m^2 \psi$ . En insérant dans (7), nous trouvons

$$\left\{ \frac{[(\xi^2 - 1)R']'}{R} - \frac{m^2}{\xi^2 - 1} + 2D\xi + c^2\xi^2 \right\} + \left\{ \frac{[(1 - \eta^2)S']'}{S} - \frac{m^2}{1 - \eta^2} - c^2\eta^2 \right\} = 0. \quad (9)$$

Pour que (9) soit vérifiée quels que soient  $\xi$  et  $\eta$ , il faut que les expressions entre accolades soient constantes, égales en valeur absolue et de signes opposés. Appelant  $\Lambda$  la valeur de la partie dépendant de  $\xi$ , nous déduisons que l'équation précédente entraîne les deux relations

$$[(\xi^2 - 1)R']' + \left[ 2D\xi + c^2\xi^2 - \frac{m^2}{\xi^2 - 1} - \Lambda \right] R = 0, \quad (10)$$

$$[(1 - \eta^2)S']' + \left[ \Lambda - \frac{m^2}{1 - \eta^2} - c^2\eta^2 \right] S = 0. \quad (11)$$

Le paramètre  $\Lambda$  est une nouvelle constante de séparation. (10) et (11) forment un système d'équations aux valeurs propres qu'il faut résoudre pour trouver les énergies et les fonctions d'onde de l'ion moléculaire.

Pour que  $\psi$  soit continue et univoque,  $m$  doit être entier :  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ . La quantité  $c^2$  peut être positive ou négative (auquel cas  $c$  est imaginaire pur). Nous nous limiterons aux états électroniques liés, pour lesquels  $E$  et  $c^2$  sont négatifs.

Pour résoudre le système (10, 11), nous adoptons la démarche suivante. On résout d'abord (11), qui a l'avantage d'être indépendant de  $D$ ; nous verrons que, pour obtenir une solution physiquement acceptable,  $c^2$  et  $\Lambda$  devront satisfaire une relation; celle-ci permettra ensuite d'éliminer  $\Lambda$  dans (10) et de déterminer  $c^2$  puis  $E$ .

### 3 Questions préliminaires

1. Quels sont les domaines de variation de  $\xi$  et  $\eta$  ? À quelles valeurs de  $\xi$  et  $\eta$  correspondent respectivement le segment AB, l'axe des  $z$  à droite de B, l'axe des  $z$  à gauche de A ?
2. Vérifier les équations précédentes.
3. Quand  $D$  (la distance internucléaire) tend vers zéro, le système moléculaire tend vers un système atomique et (7) doit donc tendre vers l'équation de Schrödinger pour un atome. De quel atome s'agit-il ?
4. Montrer que (11) et (10) évoluent respectivement vers l'équation angulaire et l'équation radiale relatives à un atome. Ce passage à la limite est délicat pour (10) ; il est commode de faire le changement de variable  $\xi = 2u/D$ , pour faire tendre  $D$  vers 0 ensuite.
5. On imagine que les deux protons se rapprochent lentement l'un de l'autre, jusqu'à former un atome unique. La fonction d'onde se déforme continûment lors de cette transformation. Existe-t-il un paramètre physique, caractérisant chaque fonction d'onde, conservé lors de la « fusion » des noyaux ?
6. Que peut-on dire du moment cinétique de l'électron ? Le paramètre  $\Lambda$  a-t-il une signification physique ?

### 4 Équation angulaire

Nous résolvons d'abord l'équation (11). Les solutions sont connues sous le nom de « fonctions sphéroïdales » et ont été décrites [10–12]. Nous allons les obtenir par une méthode numérique. Le facteur  $(1 - \eta^2)$  s'annule en  $\pm 1$ , créant une singularité. Pour nous en débarrasser, nous faisons le changement de fonction inconnue

$$S(\eta) = (1 - \eta^2)^{m/2} f(\eta). \quad (12)$$

La fonction  $f$  est définie partout et satisfait à

$$(1 - \eta^2)f'' - 2(m + 1)\eta f' - [m(m + 1) - \Lambda + c^2\eta^2]f = 0. \quad (13)$$

Nous résolvons maintenant cette équation par la méthode du tir (voir par exemple le livre compagnon [13]). Il faut choisir un état de symétrie axiale donnée ; nous commençons par  $m \equiv 0$ . Il est commode d'intégrer à partir de  $\eta = \pm 1$  et d'imposer des conditions de continuité au centre de l'intervalle. L'état de plus basse énergie est probablement pair ( $f(1) = f(-1)$ ). Les valeurs de  $f'(1)$  et de  $f'(-1)$  sont imposées par l'équation différentielle (13) lorsque  $\eta \rightarrow \pm 1$ . La continuité de  $f$  en  $\eta = 0$  est automatique pour une fonction paire ; il suffit d'imposer la continuité de  $f'$ .

Lorsque  $D$  est petit, l'énergie vaut approximativement  $E \simeq -4$  et donc  $c^2 \simeq -1$  (pourquoi ?). Chercher la solution de (13) pour cette valeur de  $c^2$ , en ajustant  $\Lambda$  (qui vaut environ  $-0,35$ ). Recommencer pour des valeurs de  $c^2$  régulièrement espacées, jusqu'à  $-30$ . Tracer la courbe  $\Lambda$  fonction de  $c^2$ . Remarque 1 : bien que  $f$  soit régulière, l'équation (9) présente encore une singularité en  $\eta = \pm 1$  ; il faut donc démarrer l'intégration en  $\eta = -1 + \epsilon$  ou en  $\eta = 1 - \epsilon$  et compléter la solution après. Remarque 2 : l'idéal est de déterminer au moins 4 chiffres significatifs de  $\Lambda$ .

## 5 Équation radiale

Nous résolvons ensuite (10) à l'aide du changement de fonction

$$R(\xi) = g(\xi)(\xi^2 - 1)^{m/2}, \quad (14)$$

où  $g$  obéit à

$$(\xi^2 - 1)g'' + 2(m + 1)\xi g' + [2D\xi + c^2\xi^2 + m(m + 1) - \Lambda]g = 0. \quad (15)$$

La condition  $g(1) = 1$  permet un raccord continu de  $R$  et  $S$ . Elle impose la valeur de  $g'(1)$ . Enfin,  $g$  doit tendre gentiment vers zéro quand  $\xi$  devient grand, disons supérieur à 10 ou 15. On résout encore par la méthode du tir, en partant cette fois de  $\xi = 1 + \epsilon$  et en cherchant la bonne valeur de l'énergie (donc de  $c^2$ ), un choix de  $c^2$  entraînant une valeur de  $\Lambda$ , selon la relation établie à la question précédente. Il est intéressant de refaire le calcul pour plusieurs valeurs de  $D$ , pour pouvoir établir la dépendance de l'énergie électronique avec la distance.

## 6 Énergie et fonction d'onde

Former la fonction d'onde puis la probabilité de présence de l'électron  $|\psi|^2$  et représenter graphiquement cette quantité. Vous devriez obtenir une représentation semblable à la figure 2, qui est tirée de [14], où vous trouverez des détails supplémentaires.

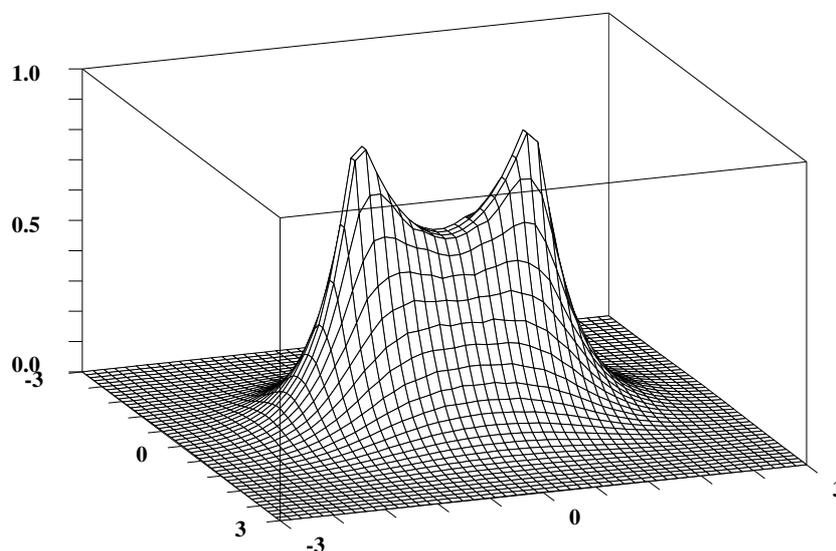


FIGURE 2 – Densité de probabilité électronique calculée pour l'état stable de  $H_2^+$ .

Tracer les variations de l'énergie électronique et de l'énergie totale de la molécule en fonction de la distance internucléaire. L'énergie totale est la somme de l'énergie électronique et de l'énergie de répulsion électrostatique entre noyaux ( $2/D$ ). L'ion moléculaire est-il stable ?

## 7 Pour aller plus loin

1. Reprendre l'ensemble des calculs pour le premier état excité, qui correspond à  $m = 0$  et à une fonction  $f$  impaire, s'annulant à l'origine. Quelle valeur initiale de  $E$  ou de  $c^2$  convient-il de choisir quand  $D$  est petit ? L'état moléculaire obtenu est-il stable ?
2. Mêmes questions pour un état correspondant à  $m = 1$ .
3. Étudier, par le même formalisme, l'ion moléculaire hydrogène à deux dimensions.

## Références

- [1] C.A. LEACH et R.E. MOSS : Spectroscopy and quantum mechanics of the hydrogen molecular cation : a test of molecular quantum mechanics. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 46:55–82, 1995.
- [2] L. PAULING et E.B. WILSON : *Introduction to Quantum Mechanics*, pages 326–345. McGrawHill, New York, 1935.
- [3] Ø. BURRAU : Berechnung des Energiewertes des Wasserstoff-molekül-ions ( $H_2^+$ ) im normalzustand. *Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat-Fys. Medd.*, 7(14), 1927.
- [4] E. TELLER : Über das Wasserstoffmolekülion. *Z. Phys.*, 61:458–460, 1930.
- [5] E. A. HYLLERAAS : Über die Elektronenterme des Wasserstoffmoleküls. *Z. Phys.*, 71:739–763, 1931.
- [6] G. JAFFÉ : Zur Theorie des Wasserstoffmolekülions. *Z. Phys.*, 87:535–544, 1934.
- [7] J.C. SLATER : *Quantum theory of molecules and solids*, volume 1. McGrawHill, New York, 1963.
- [8] A. ANGOT : *Compléments de mathématiques à l'usage des ingénieurs*, chapitre 3. Masson, Paris, 1972.
- [9] P.M. MORSE et H. FESHBACH : *Methods of theoretical physics*, chapitre 10, Vol. 2. McGrawHill, New York, 1953.
- [10] M. ABRAMOWITZ et I.A. STEGUN : *Handbook of mathematical functions*, pages 752–769. Dover, New York, 1972.
- [11] C. FLAMMER : *Spheroidal Wave Functions*. Stanford University Press, Stanford, 1957.
- [12] W.J. THOMPSON : Spheroidal wave functions. *Comp. Sci. Eng.*, 1:84–87, 1999.
- [13] J.-P. GRIVET : *Méthodes numériques appliquées pour le scientifique et l'ingénieur*, chapitre 12. EDP Sciences, Les Ulis, 2ième édition, 2013.
- [14] J.-P. GRIVET : The hydrogen molecular ion revisited. *J. Chem. Educ.*, 79:127–132, 2002.