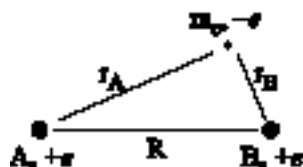


L'ion H_2^+ est formé de deux noyaux d'hydrogène H_A et H_B et d'un électron e . Les distances entre les trois particules sont définies sur le schéma ci-dessous :



1) Exprimer l'hamiltonien électronique de ce système (en unités atomiques), et donner la signification physique des différents termes.

2) On veut décrire la liaison H_A-H_B à l'aide du modèle des OM. Dans l'approximation LCAO, le couplage des deux orbitales atomiques (OA) $1s_A$ et $1s_B$ donne lieu à la formation de deux orbitales moléculaires (OM) notées ψ_1 et ψ_2 :

$$\psi_1 = C_A^1 1s_A + C_B^1 1s_B \quad \text{et} \quad \psi_2 = C_A^2 1s_A + C_B^2 1s_B$$

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

$$E_i = \int \psi_i \hat{H} \psi_i dV \quad \text{où } i = 1 \text{ ou } 2 \quad (E_1 < E_2).$$

L'intégrale de recouvrement entre $1s_A$ et $1s_B$ est notée S . Les OM ψ_i les énergies E_i sont solutions du système d'équations écrit sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} h_{AA} & h_{AB} \\ h_{AB} & h_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A^i \\ C_B^i \end{pmatrix} = E_i \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A^i \\ C_B^i \end{pmatrix}$$

Les éléments de la matrice h sont tous négatifs.

Donner l'expression et le sens physique des termes h_{AA} , h_{BB} , h_{AB} et S .

3) La symétrie du système entraîne l'égalité des termes diagonaux de la matrice hamiltonienne. On pose : $h_{AA} = h_{BB} = \alpha$ et $h_{AB} = \beta$. Résoudre le système d'équations correspondant pour exprimer les termes E_i en fonction de S , α et β .

4) En utilisant la symétrie du système, déterminer les coefficients LCAO et donner l'expression des OM ψ_1 et ψ_2 .

- 5) Représenter schématiquement les deux OM, et donner leur type de symétrie.
- 6) Schématiser sur un diagramme d'énergie la formation des OM à partir du couplage des OA.
- 7) Que devient ce schéma si on néglige le recouvrement S ? Dans les deux cas, donner l'expression de la stabilisation énergétique de l'OM ψ_1 par rapport aux OA.
- 8) On donne les intégrales suivantes, où R est exprimé en Bohr (1 Bohr = 0,529 Å). Les intégrales I, J, E_H et V_{AB} sont données en Hartree.

$$\begin{aligned}
 S &= \int 1s_A 1s_B dV = \exp(-R) \left[1 + R + \frac{R^2}{3} \right] \\
 I &= \int \frac{1s_A 1s_A}{r_B} dV = \int \frac{1s_B 1s_B}{r_A} dV = \frac{1}{R} - \left[1 + \frac{1}{R} \right] \exp(-2R) \\
 J &= \int \frac{1s_A 1s_B}{r_A} dV = \int \frac{1s_A 1s_B}{r_B} dV = [1 + R] \exp(-R) \\
 E_H &= \int 1s_A \left(-\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r_A} \right) 1s_A dV = \int 1s_B \left(-\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r_B} \right) 1s_B dV = -\frac{1}{2} \\
 V_{AB} &= \int 1s_A \left(-\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r_A} \right) 1s_B dV = \int 1s_B \left(-\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r_B} \right) 1s_A dV = E_H S
 \end{aligned}$$

En partant de l'expression de l'énergie moyenne donnée question 2), montrer que les énergies des deux états électroniques peuvent s'écrire en fonction de I, J, S et E_H :

$$E_1 = \frac{E_H(1+S) - I - J}{1+S} \text{ et } E_2 = \frac{E_H(1-S) - I + J}{1-S}$$

- 9) Calculer l'énergie électronique de chaque état en Hartree pour la distance d'équilibre $R_e = 2,5$ Bohrs et dans la limite dissociative ($R \rightarrow \infty$).
- 10) L'énergie de répulsion entre les deux noyaux d'hydrogène exprimée en Hartree est $V = 1/R$. Calculer l'énergie potentielle moléculaire de chaque état en Hartree pour la distance d'équilibre $R_e = 2,5$ Bohrs et dans la limite dissociative ($R \rightarrow \infty$).
- 11) En déduire dans les deux états le gain ou la perte d'énergie lorsque les deux fragments isolés de la molécule se rapprochent jusqu'à la distance d'équilibre.
- 12) Quel est l'état électronique liant de cet ion moléculaire ?
- 13) Tracer l'allure des deux courbes d'énergie potentielle de l'ion moléculaire. On portera sur la figure les valeurs asymptotiques de l'énergie potentielle ainsi que la profondeur du puits d'énergie potentielle D_e .
- 14) Tracer sur la même figure l'évolution de la densité électronique selon l'axe interatomique pour les OA $1s_A$ et $1s_B$, ainsi que pour l'état électronique liant. Quel phénomène quantique permet d'expliquer la liaison chimique ?