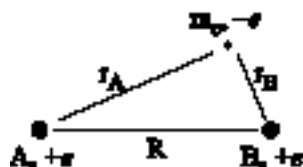


L'ion H_2^+ est formé de deux noyaux d'hydrogène H_A et H_B et d'un électron e . Les distances entre les trois particules sont définies sur le schéma ci-dessous :



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

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2}\Delta}_{\text{Opérateur associé à l'énergie cinétique de l'électron}} - \underbrace{\frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B}}_{\text{Opérateurs associés à l'attraction des noyaux A et B}}$$

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 .

$$h_{AA} = \int 1s_A \hat{h} 1s_A dV \text{ et } h_{BB} = \int 1s_B \hat{h} 1s_B dV$$

Ces termes sont les énergies moyennes des orbitales atomiques $1s_A$ et $1s_B$ dans la molécule.

$$h_{AB} = h_{BA} = \int 1s_A \left(-\frac{1}{2} \Delta - \frac{Z_A}{r_A} - \frac{Z_B}{r_B} \right) 1s_B dV = \int 1s_B \left(-\frac{1}{2} \Delta - \frac{Z_A}{r_A} - \frac{Z_B}{r_B} \right) 1s_A dV = \beta$$

β est le terme de couplage entre les deux OA : il exprime l'énergie d'une distribution électronique mixte $1s_A 1s_B$ dans le champ moléculaire.

Les éléments de la matrice des recouvrements sont données par :

$$S = \int 1s_A 1s_B dV = \int 1s_B 1s_A dV \quad (0 < S < 1).$$

Cette intégrale donne une mesure de l'interpénétration des deux orbitales atomiques

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 .

Le système d'équations peut s'écrire sous la forme suivante ;

$$\begin{pmatrix} \alpha - E_i & \beta - E_i S \\ \beta - E_i S & \alpha - E_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A^i \\ C_B^i \end{pmatrix} = 0$$

Ce système admet des solutions non triviales si :

$$\begin{vmatrix} \alpha - E_i & \beta - E_i S \\ \beta - E_i S & \alpha - E_i \end{vmatrix} = 0 \quad \text{soit :} \quad (\alpha - E_i)^2 - (\beta - E_i S)^2 = 0$$

$$\text{On a donc : } E_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \text{ et } E_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$$

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

Par symétrie, les valeurs absolues des coefficients LCAO des deux OM sont égales. On a donc :

$$C_A^1 = C_B^1 = C \text{ et } C_A^2 = -C_B^2 = C'$$

Les coefficients C et C' sont déterminés en utilisant la propriété de normalisation des OM.

$$\int \psi_1^*(v) \psi_1(v) dV_v = 1 = (C)^2 \left[\int \chi_A^*(v) \chi_A(v) dV_v + \int \chi_B^*(v) \chi_B(v) dV_v + 2 \int \chi_A^*(v) \chi_B(v) dV_v \right]$$

Or $\int \chi_A^*(v) \chi_B(v) dV_v = S$ et $\int \chi_A^*(v) \chi_A(v) dV_v = \int \chi_B^*(v) \chi_B(v) dV_v = 1$

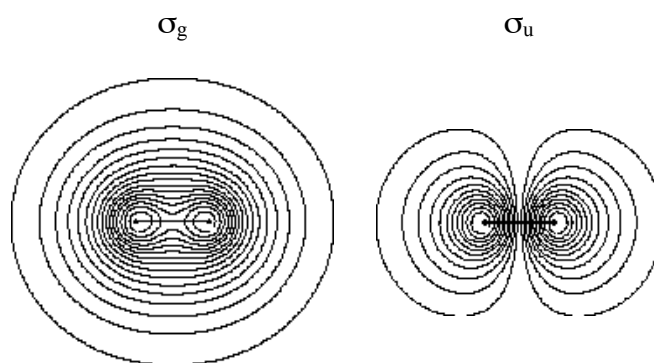
D'où: $C = \pm \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}$

De la même façon, $C' = \pm \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$

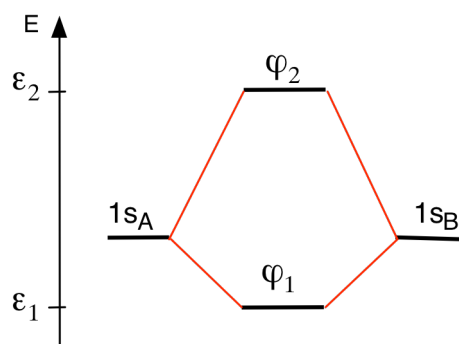
5) Représenter schématiquement les deux OM, et donner leur type de symétrie.

$\psi_1 = \sigma_g = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(1s_A + 1s_B)$, OM symétrique

$\psi_2 = \sigma_u = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(1s_A - 1s_B)$, OM antisymétrique



6) Schématiser sur un diagramme d'énergie la formation des OM à partir du couplage des OA.

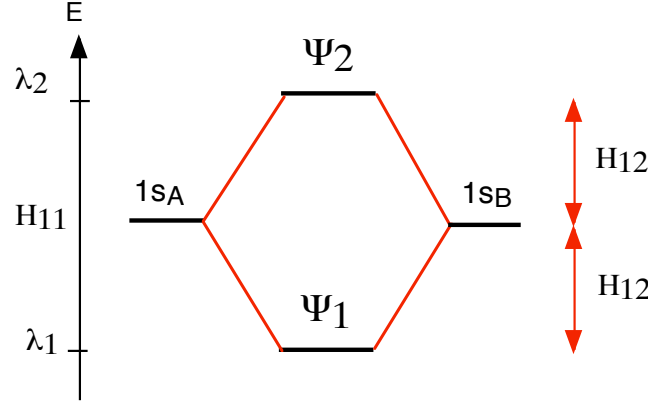


avec: $\epsilon_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}$ et $\epsilon_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$

Le diagramme est disymétrique : la stabilisation de ϕ_1 par rapport à l'énergie des OA (α) est plus importante que la déstabilisation de ϕ_2 .

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.

Si $S = 0$, on a : $\varepsilon_1 = \alpha + \beta$ et $\varepsilon_2 = \alpha - \beta$. Le diagramme devient symétrique :



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 :

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

Démonstration :

$$E_1 = \int \Psi_1 \hat{H} \Psi_1 dV = N_1^2 \int (1s_A + 1s_B) \left(-\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} \right) (1s_A + 1s_B) dV$$

$$\text{où } N_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}$$

$$E_1 = N_1^2 \left\{ \int (1s_A) \left(-\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r_A} \right) (1s_A) dV + \int (1s_B) \left(-\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r_B} \right) (1s_B) dV \right. \\ + \int (1s_A) \left(-\frac{1}{r_B} \right) (1s_A) dV + \int (1s_B) \left(-\frac{1}{r_A} \right) (1s_B) dV \\ + \int (1s_A) \left(-\frac{1}{r_B} \right) (1s_B) dV + \int (1s_B) \left(-\frac{1}{r_A} \right) (1s_A) dV \\ \left. + \int (1s_A) \left(-\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r_A} \right) (1s_B) dV + \int (1s_B) \left(-\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r_B} \right) (1s_A) dV \right\}$$

$$E_1 = \frac{1}{(1+S)} (2E_H - 2I - 2J + 2E_H S) = E_H - \frac{I+J}{1+S}$$

On procède de la même façon pour E_2 .

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 ($R \rightarrow \infty$).

Valeurs des intégrales et des énergies en u.a. :

	$R \rightarrow \infty$	$R_e = 2,5$ Bohrs
S	0	0,458
I	0	0,391
J	0	0,287
E_H	-0,5	-0,5
E_1	-0,5	-0,965
E_2	-0,5	-0,691

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 ($R \rightarrow \infty$).

$$V_1 = E_1 + 1/R \text{ et } V_2 = E_2 + 1/R$$

	$R \rightarrow \infty$	$R_e = 2,5$ Bohrs
V_1	-0,5	-0,565
V_2	-0,5	-0,291

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.

Etat 1 :

$$\Delta V_1 = V_1(R_e) - V_1(R \rightarrow \infty) = -0,565 + 0,5 = -0,065 \text{ u.a.}$$

$V_1(R_e) < V_1(R \rightarrow \infty) \rightarrow$ l'énergie diminue quand les deux atomes se rapprochent

Etat 2 :

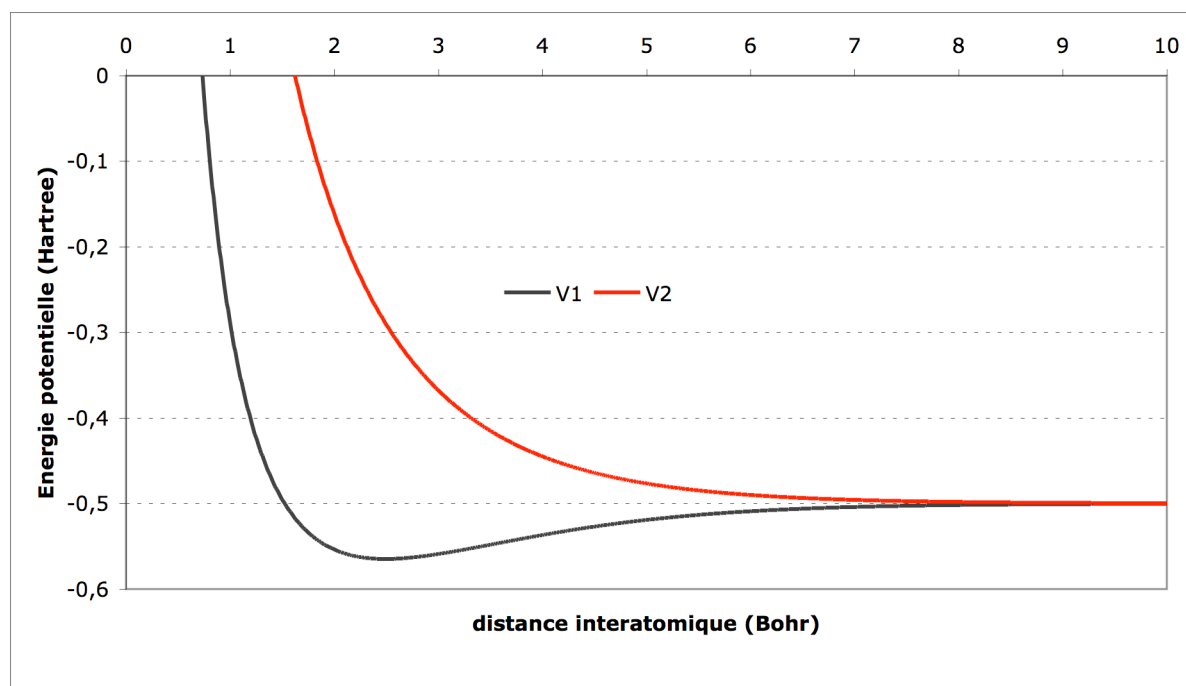
$$\Delta V_2 = V_2(R_e) - V_2(R \rightarrow \infty) = -0,291 + 0,5 = 0,209 \text{ u.a.}$$

$V_2(R_e) > V_1(R \rightarrow \infty) \rightarrow$ l'énergie augmente quand les deux atomes se rapprochent

12) Quel est l'état électronique liant de cet ion moléculaire ?

L'état liant est l'état 1, qui présente un minimum d'énergie quand $R = R_e$.

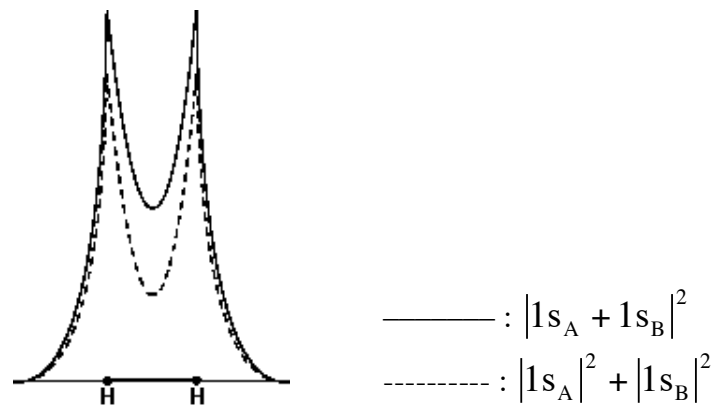
13) Tracer l'allure des deux courbes d'énergie potentielle de l'ion moléculaire. On portera sur la figure les valeurs asymptotiques de l'énergie potentielle ainsi que la profondeur du puits d'énergie potentielle D_e .



La profondeur du puits d'énergie potentielle D_e correspond à la différence entre le minimum de V1 et l'asymptote $V_1(R \rightarrow \infty)$.

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 ?

La courbe ci-dessous reporte $|1s_A + 1s_B|^2$ (c'est à dire la densité du nuage électronique à une constante multiplicative près) le long de l'axe de la liaison, ainsi la somme des densités atomiques ($|1s_A|^2 + |1s_B|^2$).



La figure ci-dessous montre une représentation tridimensionnelle de $|1s_A + 1s_B|^2$:

