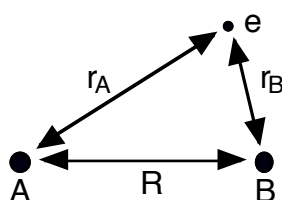


A. Fonctions d'ondes de l'ion H_2^+

1) On considère l'ion H_2^+ formé de deux noyaux d'hydrogène A et B et d'un électron e. Les distances entre les trois particules sont définies sur le schéma ci-dessous :



Donner l'expression (en unités atomiques) de l'hamiltonien électronique de l'ion H_2^+ , et la signification physique des différents termes.

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B}$$

$-\frac{1}{2}\Delta$: opérateur énergie cinétique de l'électron

$-\frac{1}{r_A}$: opérateur représentant l'énergie d'attraction entre l'électron et le noyau A

$-\frac{1}{r_B}$: opérateur représentant l'énergie d'attraction entre l'électron et le noyau B

2) On considère les deux orbitales moléculaires de H_2^+ dans l'approximation LCAO :

$$\sigma_g = N_1(1s_A + 1s_B) \text{ et } \sigma_u = N_2(1s_A - 1s_B)$$

Les fonctions $1s_A$ et $1s_B$ sont les orbitales 1s centrées respectivement sur les noyaux A et B. Calculez les coefficients de normalisation N_1 et N_2 de ces OM en fonction de l'intégrale de recouvrement S sachant que:

$$S = \int 1s_A 1s_B dV = \int 1s_B 1s_A dV$$

$$\int (\sigma_g)^2 dV = 1 \Rightarrow N_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}$$

$$\int (\sigma_u)^2 dV = 1 \Rightarrow N_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$$

3) Montrer que les deux OM σ_g et σ_u sont orthogonales.

Les deux OM sont orthogonales si :

$$\int \sigma_g \sigma_u dV = 0$$

$$\begin{aligned} \int \sigma_g \sigma_u dV &= N_1 N_2 \int (1s_A + 1s_B)(1s_A - 1s_B) dV \\ &= N_1 N_2 \left[\int (1s_A)^2 dV - \int (1s_B)^2 dV + \int 1s_A 1s_B dV - \int 1s_A 1s_B dV \right] \\ &= N_1 N_2 [1 - 1 + S - S] \\ &= 0 \end{aligned}$$

donc les deux OM sont orthogonales.

4) Poser l'équation de Schrödinger sous la forme d'une équation aux valeurs propres, puis donner son expression sous forme d'équation matricielle. Donner l'expression et le sens physique des éléments diagonaux (α) et extra-diagonaux (β) de la matrice hamiltonienne.

D'après le théorème des variations linéaires, l'équation de Schrödinger, équation aux valeurs propres :

$$\hat{H}\varphi = \varepsilon\varphi$$

peut s'écrire sous la forme d'une équation matricielle :

$$\mathbf{HC} = \varepsilon \mathbf{SC}$$

H : matrice représentative de l'opérateur hamiltonien (dite matrice hamiltonienne)

C : matrice-vecteur contenant les coefficients LCAO

S : matrice recouvrement

Dans une base de dimension 2 :

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix}$$

avec

$\alpha = \int 1s_A \hat{H} 1s_A dV = \int 1s_B \hat{H} 1s_B dV$: énergies des OA $1s_A$ et $1s_B$ dans le champ des deux noyaux

$\beta = \int 1s_A \hat{H} 1s_B dV = \int 1s_B \hat{H} 1s_A dV$: énergie de couplage des deux OA, liée à la facilité qu'a l'électron de passer d'une OA à l'autre.

5) Résoudre l'équation matricielle de la question précédente afin d'exprimer l'énergie de chaque orbitale moléculaire en fonction de S, α et β . (α et $\beta < 0$ et $S > 0$)

$$(\mathbf{H} - \epsilon \mathbf{S})\mathbf{C} = 0$$

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

Ce système d'équations admet des solutions autres que $C_A = C_B = 0$ si et seulement si :

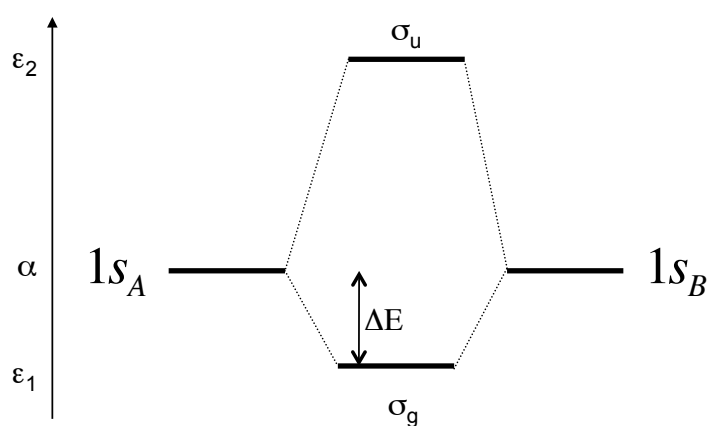
$$\begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \beta - \epsilon S \\ \beta - \epsilon S & \alpha - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

$$(\alpha - \epsilon)^2 - (\beta - \epsilon S)^2 = 0$$

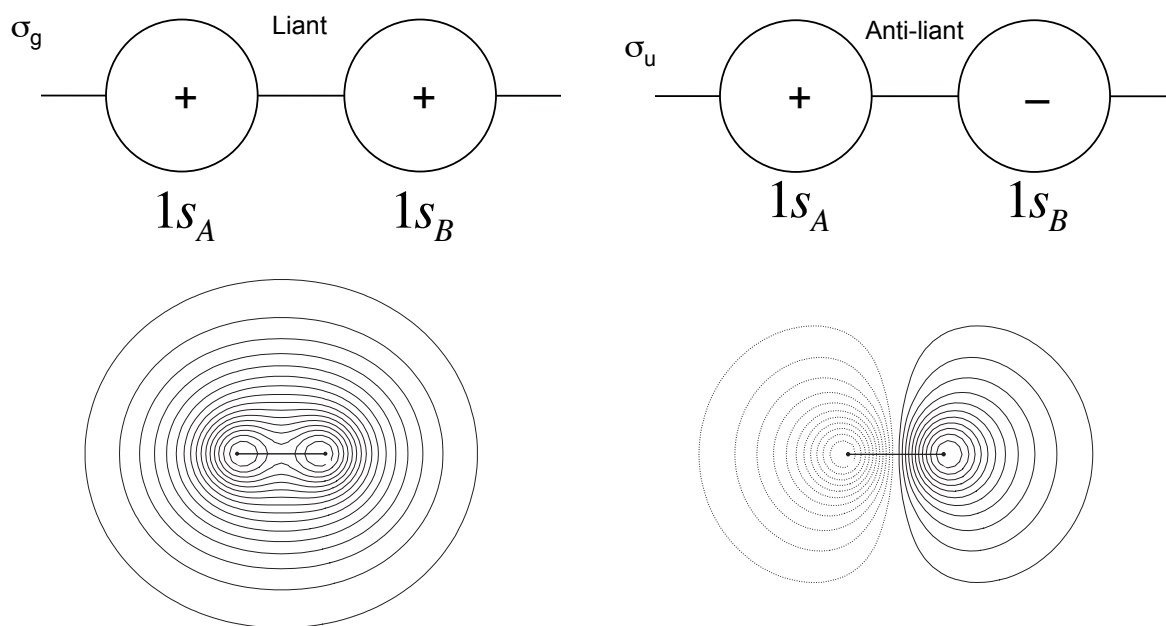
$$\epsilon_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \text{ et } \epsilon_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$$

$\epsilon_1 < \epsilon_2$, donc ϵ_1 correspond à l'OM σ_g et ϵ_2 à l'OM σ_u

6) Tracer le diagramme de corrélation orbitaire en reportant la valeur de l'énergie de chacun des niveaux électroniques.



7) Schématiser les deux OM en indiquant la nature des interactions (liantes ou anti-liantes) entre OA.



8) Calculer en fonction de S , α et β l'énergie de stabilisation ΔE de l'OM liante par rapport à l'énergie des OA.

$$\Delta E = \alpha - \varepsilon_1 = \alpha - \frac{\alpha + \beta}{1 + S} = \frac{\alpha S - \beta}{1 + S}$$

B. Fonction d'onde de la molécule d'hydrogène

1) Ecrire la fonction d'onde Ψ correspondant à la configuration fondamentale σ_g^2 de la molécule H_2 en factorisant la partie d'espace et la partie de spin.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \sigma_g(1) \sigma_g(2) (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$$

2) Donner l'expression (en unités atomiques) de l'hamiltonien électronique de la molécule H_2 , et la signification physique des différents termes. Séparer les contributions mono et biélectroniques.

$$\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{1}{r_{12}}$$

$\hat{h}_1$ ($\hat{h}_2$) : opérateur mono-électronique correspondant à l'énergie de l'électron 1 (2) dans le champ des deux noyaux.

D'après la question A1 : $\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\Delta_i - \frac{1}{r_{A_i}} - \frac{1}{r_{B_i}}$

$\frac{1}{r_{12}}$: opérateur bi-électronique correspondant à l'énergie de répulsion entre les deux électrons.

3) Démontrer que l'énergie moyenne de la molécule H_2 dans l'état fondamental peut s'écrire sous la forme :

$$\langle E \rangle = 2I + J$$

Donner l'expression et le sens physique des intégrales I et J.

Par définition, la valeur moyenne de l'énergie totale sur l'état Ψ est donnée par :

$$\langle E \rangle = \int \Psi \hat{H} \Psi dV$$

En reportant l'expression de la fonction d'onde (question B1) et l'expression de l'hamiltonien (question B2) dans l'expression de la valeur moyenne, on obtient :

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} \int \int [\sigma_g(1)\sigma_g(2)(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))] \left(\hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{1}{r_{12}} \right) [\sigma_g(1)\sigma_g(2)(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))] dV d\sigma$$

où la double intégration porte sur les variables d'espace (V) et de spin (σ). Ces variables étant indépendantes, on peut écrire l'expression ci-dessus comme le produit de deux intégrales :

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} \int (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))^2 d\sigma \int [\sigma_g(1)\sigma_g(2)] \left(\hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{1}{r_{12}} \right) [\sigma_g(1)\sigma_g(2)] dV$$

D'après l'orthonormalisation des fonctions de spin,

$$\int (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))^2 d\sigma = 2$$

d'où

$$\langle E \rangle = \int [\sigma_g(1)\sigma_g(2)] \left(\hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{1}{r_{12}} \right) [\sigma_g(1)\sigma_g(2)] dV$$

L'hamiltonien mono-électronique $\hat{h}_1$ ($\hat{h}_2$) n'agissant que sur les coordonnées de l'électron 1 (2), on peut écrire :

$$\langle E \rangle = \int \sigma_g(1)\hat{h}_1\sigma_g(1)dV + \int \sigma_g(2)\hat{h}_1\sigma_g(2)dV + \int \sigma_g(1)\sigma_g(2)\frac{1}{r_{12}}\sigma_g(1)\sigma_g(2)dV$$

Les électrons 1 et 2 étant indiscernables, les deux premiers termes sont égaux. On a donc :

$$\langle E \rangle = 2I + J$$

avec

$$I = \int \sigma_g(1) \hat{h}_1 \sigma_g(1) dV = \int \sigma_g(2) \hat{h}_1 \sigma_g(2) dV \quad (\text{énergie de l'électron 1 ou 2 dans l'OM } \sigma_g)$$

$$\text{et } J = \int \sigma_g(1) \sigma_g(2) \frac{1}{r_{12}} \sigma_g(1) \sigma_g(2) dV \quad (\text{énergie coulombienne entre les électrons 1 et 2})$$

4) En développant l'OM σ_g sur les orbitales atomiques $1s_A$ et $1s_B$, montrer que la fonction d'onde Ψ correspond à une combinaison de formes covalentes et ioniques de même poids.

Dans l'approximation LCAO :

$$\sigma_g \propto 1s_A + 1s_B$$

d'où :

$$\Psi \propto (1s_A(1) + 1s_B(1))(1s_A(2) + 1s_B(2))(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$$

En développant, on obtient :

$$\Psi \propto \left\{ \underbrace{1s_A(1)1s_A(2) + 1s_B(1)1s_B(2)}_{\text{configurations ioniques}} + \underbrace{1s_A(1)1s_B(2) + 1s_A(2)1s_B(1)}_{\text{configurations covalentes}} \right\} (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$$

5) A quel comportement non physique conduit alors l'approximation LCAO lors de la dissociation de la molécule H_2 ? Que peut-on en déduire quant aux limites d'application de cette l'approximation ?

La présence des configurations ioniques (dont l'énergie est supérieure aux configurations covalentes) est non physique à longue distance, et conduit à une asymptote erronée de la courbe *énergie totale* = *f(distance interatomique)*. L'approximation LCAO ne peut donc pas être utilisée pour décrire la rupture ou la formation des liaisons covalentes.

6) Quelle(s) correction(s) faudrait-il apporter au modèle pour pallier ce défaut ?

Un moyen de pallier ce défaut est de construire la fonction d'onde totale Ψ à partir de fonctions orbitales localisées sur les atomes (les OA $1s_A$ et $1s_B$). Il faut alors écrire Ψ comme la combinaison linéaire de deux déterminants de Slater, dans lesquels chaque OA porte un électron de spin α ou β . C'est le modèle des *liaisons de valence*.