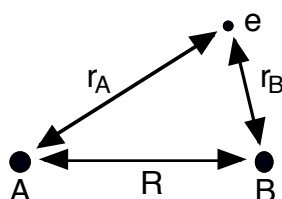


A. Fonctions d'ondes de l'ion H_2^+

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.

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:

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

3) Montrer que les deux OM σ_g et σ_u 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.

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 $S > 0$)

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.

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.

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.

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 .

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.

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 ?

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