



Département
Licence

Année 2009-2010
Licence de Sciences Physiques et Chimiques
Epreuve : Atomistique et liaison chimique - Devoir
Surveillé
Date : 9 novembre 2009
Durée : 1h20

Sans documents, calculatrice autorisée
Epreuve de F. Castet

PRINCIPE DES VARIATIONS

On considère un état quantique décrit par une fonction d'onde Ψ non rigoureusement solution de l'équation de Schrödinger. La valeur moyenne de l'énergie de cet état est la moyenne quantique du hamiltonien sur la fonction Ψ :

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

En vous servant du fait que la fonction d'onde approchée Ψ est normée et qu'elle peut être décomposée sur la base des fonctions propres de H :

$$\Psi = \sum_i c_i \Psi_i$$

démontrer que l'énergie approchée $\langle E \rangle$ est toujours supérieure ou égale à l'énergie exacte de l'état fondamental E_0 .

ATOME D'HELIUM

1) Exprimer l'hamiltonien électronique complet $\hat{H}$ décrivant l'atome d'hélium comme une somme d'opérateurs monoélectroniques $\hat{h}_1$ et $\hat{h}_2$ et biélectronique (en unités atomiques). Donner la signification physique des différents termes.

Etat fondamental

2) Ecrire la fonction d'onde Ψ correspondant à la configuration fondamentale $1s^2$ de l'atome d'hélium comme le produit d'une fonction d'espace et d'une fonction de spin.

3) Montrer que l'énergie moyenne $\langle E \rangle$ de l'état fondamental peut s'écrire sous la forme $\langle E \rangle = 2I + J$, où I est une intégrale monoélectronique, et J une intégrale biélectronique. Donner la signification physique de l'intégrale J .

4) Sachant que l'orbitale $1s$ de He est fonction propre de l'opérateur de Fock :

$$\hat{F}(v)1s(v) = \epsilon_{1s}1s(v)$$

$$\text{avec } \hat{F}(v) = \hat{h}(v) + \hat{J}(v) \quad \text{et} \quad \hat{J}(v)1s(v) = \left(\int \frac{1s(\mu)1s(\mu)}{r_{\mu v}} dV_{\mu} \right) 1s(v)$$

démontrer que $\epsilon_{1s} = I + J$

5) En déduire l'expression de l'énergie moyenne $\langle E \rangle$ en fonction de ϵ_{1s} .

6) Montrer que l'énergie de l'orbitale 1s peut être assimilée en valeur absolue à l'énergie d'ionisation de l'atome.

Etats excités

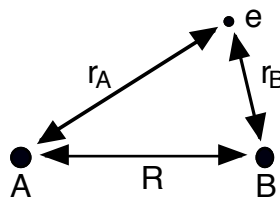
7) On considère l'état excité de l'hélium $1s^1 2s^1$ dans lequel les deux électrons ont des spins α . Ecrire la fonction d'onde correspondant à cet état.

8) Montrer que l'énergie moyenne $\langle E \rangle$ de cet état peut s'écrire sous la forme $\langle E \rangle = I_1 + I_2 + J - K$, où I est une intégrale monoélectronique, et J et K des intégrales biélectroniques. Donner la signification physique de l'intégrale K .

9) Deux autres états excités de l'hélium possèdent la même énergie ; écrire les fonctions d'onde décrivant ces deux états.

ION MOLECULAIRE H_2^+

On considère l'ion H_2^+ formé de deux noyaux d'hydrogène A et B et d'un électron e tel que schématisé ci-dessous :



1) Donner l'expression de l'opérateur Hamiltonien décrivant l'électron (en u.a.)

2) Rappeler le principe de l'approximation LCAO.

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

$$\varphi_1 = N_1(1s_A + 1s_B) \quad \text{et} \quad \varphi_2 = N_2(1s_A - 1s_B)$$

N_1 et N_2 sont les coefficients de normalisation de ces deux OM. Les fonctions $1s_A$ et $1s_B$ sont les orbitales 1s des atomes A et B respectivement.

Calculez les coefficients de normalisation N_1 et N_2 en fonction de l'intégrale de recouvrement S sachant que:

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

4) Montrer que les énergies électroniques associées aux deux OM sont données par :

$$E_1 = E_H - \frac{V + W}{1 + S} \text{ et } E_2 = E_H - \frac{V - W}{1 - S}$$

avec :

$$V = \int \frac{1s_A 1s_A}{r_B} dV = \int \frac{1s_B 1s_B}{r_A} dV$$

$$W = \int \frac{1s_A 1s_B}{r_A} dV = \int \frac{1s_A 1s_B}{r_B} dV = \int \frac{1s_B 1s_A}{r_A} dV = \int \frac{1s_B 1s_A}{r_B} dV$$

$$E_H = \int 1s_A \left(-\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r_A} \right) 1s_A dV = \int 1s_B \left(-\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r_B} \right) 1s_B dV$$

$$\beta_{AB} = \int 1s_A \left(-\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r_A} \right) 1s_B dV = \int 1s_A \left(-\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r_B} \right) 1s_B dV = \beta_{BA} = E_H S$$

5) Donner l'expression de l'énergie potentielle V_1 correspondant à l'état liant et de l'énergie potentielle V_2 correspondant à l'état dissociatif. Tracer qualitativement l'évolution de V_1 et V_2 en fonction de R .