

VI – Fonctions d’ondes modèles de la molécule H_2

A) *Modèle des orbitales moléculaires*

A-1) Ecrire la fonction d’onde Ψ correspondant à la configuration fondamentale σ_g^2 de la molécule H_2 .

A-2) On choisit d’écrire l’orbitale moléculaire σ_g comme une combinaison de deux fonctions atomiques $1s$:

$$\sigma_g = N(1s_A + 1s_B)$$

où N est un facteur de normalisation.

Exprimer la constante de normalisation en fonction du recouvrement.

A-3) Développer la fonction d’onde Ψ sur les fonctions atomiques et montrer qu’elle correspond à une combinaison de formes covalentes et ioniques de même poids.

B) *Modèle des liaisons de valence*

On considère la fonction d’onde modèle comme une combinaison des deux déterminants :

$$\Omega_1 = \begin{vmatrix} 1s_A \alpha & 1s_B \beta \end{vmatrix} \qquad \Omega_2 = \begin{vmatrix} 1s_A \beta & 1s_B \alpha \end{vmatrix}$$

Les deux états s’expriment alors sous la forme :

$$\Psi_1 = A(\Omega_1 - \Omega_2) \qquad \text{et} \qquad \Psi_2 = B(\Omega_1 + \Omega_2)$$

où A et B sont des facteurs de normalisation.

B-1) Montrer que Ψ_1 correspond à un état singulet et Ψ_2 à un état triplet.

B-2) Comparer la fonction d’onde Ψ_1 à la fonction obtenue en A-2.

C) *Modèle des liaisons de valence : une fonction d’onde « multiconfigurationnelle »*

On considère à présent les deux orbitales moléculaires de la molécule H_2 (on a négligé les intégrales de recouvrement dans les facteurs de normalisation) :

$$\sigma_g = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_A + 1s_B)$$
$$\sigma_u = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_A - 1s_B)$$

C-1) Exprimer les fonctions atomiques $1s_A$ et $1s_B$ en fonction des orbitales moléculaires σ_g et σ_u .

C-2) Reporter les expressions de $1s_A$ et $1s_B$ dans l'expression de la fonction d'onde Ψ_1 correspondant à l'état singulet de la molécule H_2 dans le modèle des liaisons de valence (déterminée en B-1). Regrouper les différents termes faisant intervenir une même partie d'espace.

C-3) Analyser les différences fondamentales entre le modèle des orbitales moléculaires et le modèle des liaisons de valence.