

Chapitre 6

Les molécules diatomiques.

[L'ion moléculaire H_2^+ , approximation CLOA. Interaction de deux orbitales atomiques identique : les molécules diatomiques mononucléaires, Interaction de deux orbitales atomiques différentes : les molécules diatomiques hétéronucléaire].

6.1 Méthode de Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques (LCAO)

En raison de l'impossibilité de calculer analytiquement la fonction électronique des molécules, la plupart des méthodes quantiques utilisent l'approximation de combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO : Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques).

une fonction d'onde moléculaire ψ s'écrit alors, en fonction des n orbitales ϕ_i des atomes.

$$\psi_i = \sum_{i=1}^n C_{ij} \phi_j$$

Les C_{ij} sont les coefficients des orbitales moléculaires développées sur les fonctions de base. Et n étant le nombre d'OA combinées.

6.2 Ion Moléculaire H_2^+

Ce système moléculaire est constitué de trois particules: **deux protons** et un **seul électron** (Figure 6.1). D'après l'hypothèse de Born et Oppenheimer, on peut considérer l'électron unique, mobile dans le champ de force produit par les deux noyaux que l'on suppose séparés par une distance fixe r , cette distance jouant le rôle de paramètre.

Cette hypothèse est en accord avec le fait que la masse de l'électron est faible vis-à-vis de celle du proton (1/1840), il en résulte que la vitesse de l'électron est beaucoup plus grande que celle des noyaux. Si on désigne par r_A et r_B , les distances de l'électron aux noyaux A et B , l'opérateur hamiltonien H relatif à l'ion hydrogène H_2^+ s'écrit:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{R_{AB}} = \frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R_{AB}} \text{ (ua)}$$

(6.1)

Où m_e la masse de l'électron.

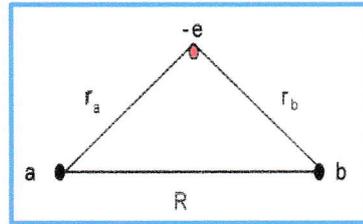


Figure 6.1: Système monoélectronique. Ion H_2^+

On remarquera que si les trois particules sont infiniment éloignées, l'énergie potentielle correspondante est alors nulle.

si on suppose que les distance r des deux protons est infiniment grande, le système est défini par un atome d'hydrogène H_A ou H_B et un proton H_B^+ ou H_A^+ , on est ainsi conduit à envisager les deux combinaisons également possible :

$$H_A H_B^+ \text{ et } H_A^+ H_B.$$

Ces deux combinaisons correspondent à la permutation des noyaux.

Les fonctions d'état qui définissent alors le système sont, respectivement, les fonctions électroniques ψ_a et ψ_b relatives aux atomes d'hydrogène A et B .

Si l'électron de l'atome d'hydrogène est dans l'état 1s, ses fonctions d'état sont respectivement égales à :

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{\pi} a_0^{3/2}} e^{-\frac{r_A}{a_0}}$$

et

$$\psi_b = \frac{1}{\sqrt{\pi} a_0^{3/2}} e^{-\frac{r_B}{a_0}}$$

Les deux fonctions étant solutions, toute combinaison linéaire s'écrit:

$$\psi = C_a \varphi_a + C_b \varphi_b \quad (6.2)$$

est encore solution de l'équation de Schrödinger relative aux protons infiniment séparés.

La fonction devant être normalisée, on obtient la condition:

$$\int |\psi|^2 d\tau = c_a^2 + c_b^2 = 1$$

Compte tenu des conditions d'orthonormalisation des fonctions φ_a et φ_b , c_a^2 et c_b^2 représentent respectivement les probabilités de trouver l'électron lié au proton A ou au proton B . Quand les deux protons se rapprochent, les fonctions φ_a et φ_b ne sont plus que des solutions approchées définissant l'état de l'atome A perturbé par la présence du proton B ou de l'atome B perturbé par l'atome A . Il en résulte que : $\psi = C_a \varphi_a + C_b \varphi_b$

est une solution approchée de l'état du système et dans ces conditions les fonctions φ_a et φ_b ne forment plus un système orthogonal.

La condition de normalisation de la fonction ψ conduit à :

$$\int |\psi|^2 d\tau = \int |c_a \varphi_a + c_b \varphi_b|^2 d\tau = c_a^2 + c_b^2 + 2c_a c_b S = 1, \quad (6.3)$$

où S est l'intégrale de recouvrement: $S = \int \varphi_a^* \varphi_b d\tau$ mesure l'importance du recouvrement entre les orbitales φ_a et φ_b .

Ecrivons l'équation de Schrödinger sous la forme $H\psi = E\psi$ (6.4)

Multiplions les deux membres de l'équation par la fonction ψ^* et intégrons à tout l'espace:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* H\psi d\tau = E \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi d\tau$$

Puisque E une constante; d'où

$$E = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* H\psi d\tau}{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi d\tau}$$

$$E = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (c_a^* \varphi_a^* + c_b^* \varphi_b^*) H (c_a \varphi_a + c_b \varphi_b) d\tau}{\int_{-\infty}^{\infty} (c_a^* \varphi_a^* + c_b^* \varphi_b^*) (c_a \varphi_a + c_b \varphi_b) d\tau} \quad (6.6)$$

En supposant φ_a et φ_b Réelles et l'opérateur \hat{H} hermitien, on obtient:

$$E = \frac{c_a^2 H_{aa} + c_b^2 H_{bb} + 2c_a c_b H_{ab}}{c_a^2 + c_b^2 + 2c_a c_b S} \quad (6.7)$$

Pour simplifier l'écriture, on pose :

$$H_{aa} = \int \varphi_a^* H \varphi_a d\tau = H_{bb} = \int \varphi_b^* H \varphi_b d\tau = \alpha \quad (\text{Intégrale coulombienne})$$

$$H_{ab} = \int \varphi_a^* H \varphi_b d\tau = H_{ba} = \int \varphi_b^* H \varphi_a d\tau = \beta \quad (\text{Intégrale de résonance})$$

$$S = \int \varphi_a^* \varphi_b d\tau \quad (\text{Intégrale de recouvrement})$$

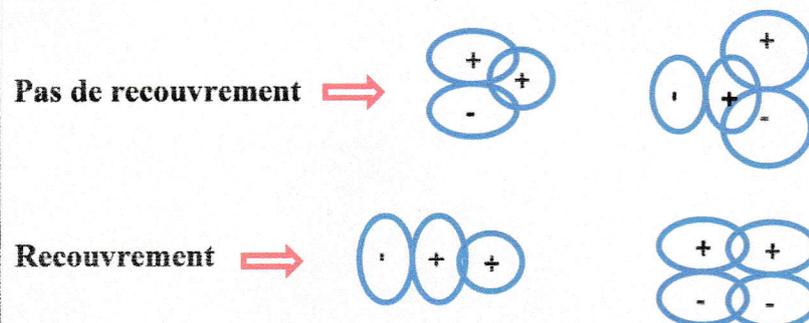
α est l'énergie de l'électron dans un atome d'hydrogène isolé ; Si l'on prend par convention l'énergie de l'électron à l'infini égale à zéro, α est **négatif**.

β est aussi négatif; il représente la diminution d'énergie due à la formation de l'orbitale moléculaire.

Remarque :

- Plus deux orbitales se recouvrent, plus elles interagissent fortement.
- Quand S_{12} est nul, β_{12} est nul.
- Deux orbitales orthogonales ne se combinent pas.

$$\beta_{12} \approx k S_{12} \quad (\text{L'approximation de Mulliken}), \quad k < 0, \quad S_{12} > 0.$$



La relation (6.7) établit que E est une fonction des coefficients inconnus C_a et C_b . Choisissons maintenant C_a et C_b de façon à minimiser E (**méthode des variations**). Les meilleures valeurs des coefficients C_a et C_b seront celle qui minimise l'énergie E Car les états moléculaires trouvés doivent être des états stables.

La condition mathématique s'écrit: $(\frac{\partial E}{\partial c_a})_{c_b} = 0$ et $(\frac{\partial E}{\partial c_b})_{c_a} = 0$

On différentie la relation (6.7)

Obtient le système d'équations séculaires:

$$(H_{aa} - E)c_a + (H_{ab} - ES)c_b = 0$$

(6.8)

$$(H_{ab} - E)c_a + (H_{bb} - ES)c_b = 0$$

Du fait de la parfaite symétrie de l'hamiltonien H par rapport à A et B , on a:

$$H_{aa} = H_{bb}$$

La compatibilité de ces deux équations (6.8) conduit à:

$$(H_{aa} - E)^2 - (H_{ab} - ES)^2 = 0,$$

(6.9)

qui est l'équation séculaire du système.

Cette équation admet deux solutions en E :

a)
$$H_{aa} - E = H_{ab} - ES$$

d'où
$$E_a = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S}$$
 (6.10)

Avec :

$$c_a = -c_b$$

La fonction ψ_a correspondante, compte tenu de la condition de normalisation (6.3) est :

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} [\varphi_a - \varphi_b]$$
 (6.11)

Cette fonction ψ_a est **antisymétrique** par rapport à la permutation des noyaux.

b)
$$H_{aa} - E = -(H_{ab} - ES)$$
 (12)

D'où :

$$E_s = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S}$$
 (13)

Avec : $c_a = c_b$

La fonction ψ_s correspondante est :
$$\psi_s = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} [\varphi_a + \varphi_b] \quad (14)$$

Cette fonction ψ_s est **symétrique** par rapport à la permutation des noyaux.

La forme de l'orbitale **antiliante** montre que l'électron n'occupe pas la région entre les noyaux, si bien que la répulsion entre ces derniers est plus grande et l'énergie de l'orbitale antiliante plus élevée voir (Figure 6.2).

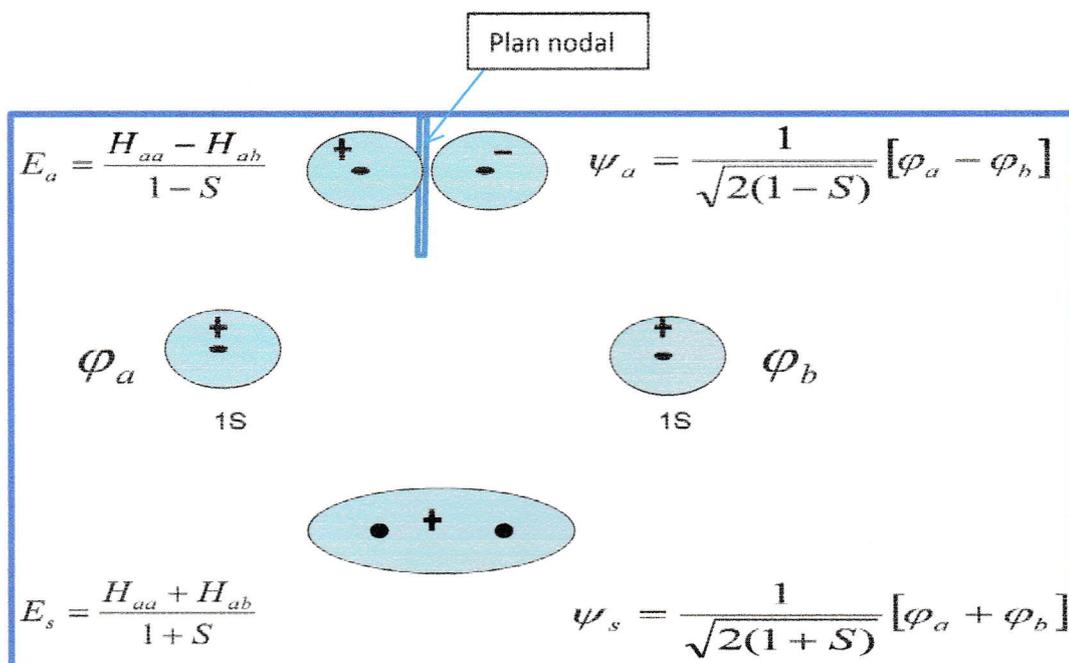


Figure 6.2 OM liante et anti liante de l'ion moléculaire H_2^+ .

Comme mentionné sur la Figure 6.3 l'énergie E_s de l'électron est d'autant plus basse que l'intégrale de **recouvrement** S est plus grande. La liaison sera plus forte que les orbitales atomiques se recouvrent mieux.

La valeur de S **augmente** d'ailleurs quand **la distance internucléaire diminue**.

Cependant, quand la distance internucléaire décroît, l'intégrale S et l'énergie de répulsion des noyaux varie en sens inverse; par conséquent, E_s passera par un minimum pour une distance non nulle entre les noyaux. Ce raisonnement simple donne une interprétation qualitative des variations de E_s en fonction de l'écartement des noyaux reproduits dans la **figure 6. 4**.

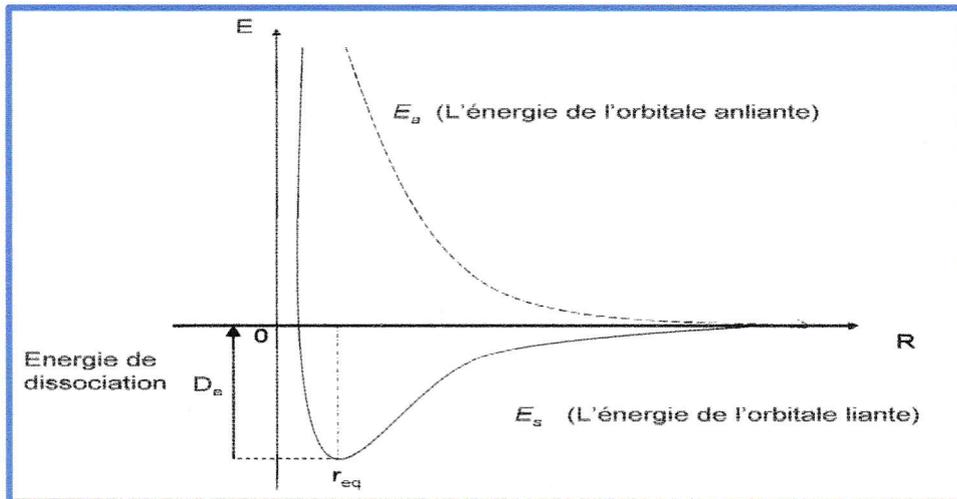


Figure 6.3: Variation avec la distance internucléaire des énergies E_s et E_a

- Le minimum de E_s justifié l'existence de l'ion moléculaire H_2^+ . La distance r_{eq} correspond à une position d'équilibre stable. A l'état fondamental, l'électron occupe l'orbitale liante. L'énergie E_a , au contraire, reste toujours supérieure par rapport aux orbitales atomiques. Ce niveau correspond à un état excité. Pour diminuer l'énergie, les noyaux doivent s'écartier. La fonction ψ_a ne correspond pas à un état stable.
- La **figure 6.4** montre une représentation photographique de l'orbitale ψ_s accompagnée du profil de cette orbitale le long de l'axe internucléaire. Le caractère liant de l'orbitale est clairement ressorti sur ces images. De même, on peut clairement voir le caractère anti-liant de l'orbitale ψ_a représentée de la même façon dans la **figure 6.5**

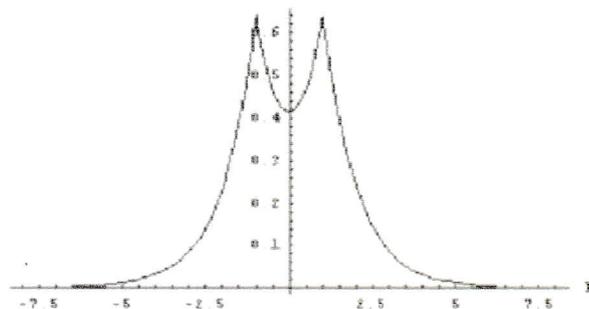
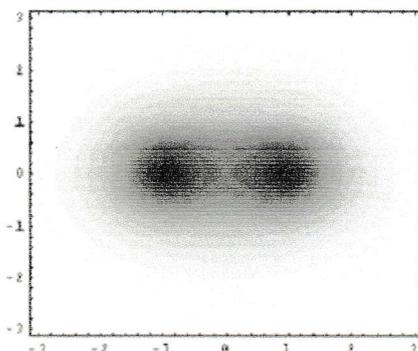


Figure 6.4 Représentation photographique de l'orbitale liante ψ_s accompagnée de son profil le long de l'axe internucléaire.

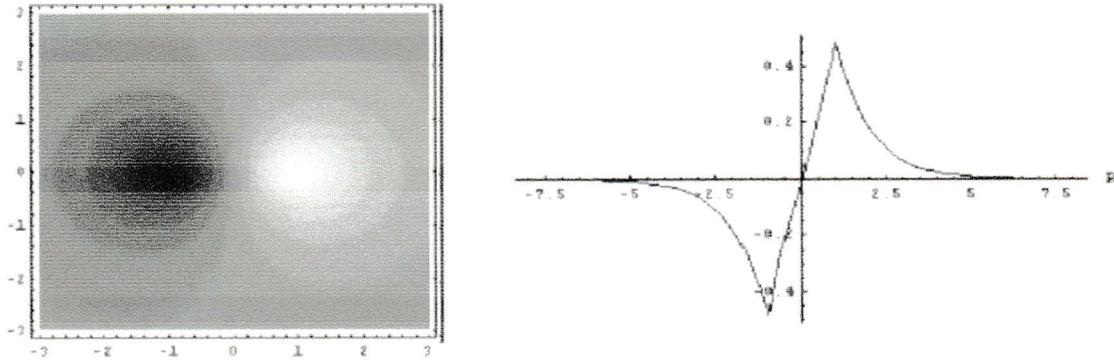


Figure 6.5 Représentation photographique de l'orbitale antiliante ψ_a accompagnée de son profil long de l'axe internucléaire.

6.3 OM d'une diatomique hétéronucléaire

Une diatomique hétéronucléaire est formée de deux atomes A et B différents. Nous supposons encore que chacun n'utilise qu'une seule OA : φ_A d'énergie α_A et φ_B d'énergie α_B . Le calcul se déroule exactement comme pour la diatomique homonucléaire.

Le déterminant séculaire de vient dans le cas d'une diatomique hétéronucléaire AB :

$$(\alpha_A - E)(\alpha_B - E) - (\beta - ES)^2 = 0 \quad (1)$$

Cette équation du second degré en E qu'on peut résoudre exactement. Pour des applications qualitatives, on se contentera des formules approchées suivantes :

$$E_1 \approx \alpha_A + \frac{(\beta - \alpha_A S)^2}{\alpha_A - \alpha_B} \quad E_2 \approx \alpha_B + \frac{((\beta - \alpha_B S)^2}{\alpha_B - \alpha_A} \quad (2)$$

$$\psi_1 \approx N_1 \left(\varphi_A + \frac{\beta - \alpha_A S}{\alpha_A - \alpha_B} \varphi_B \right) \quad \psi_2 \approx N_2 \left(\varphi_B + \frac{\beta - \alpha_B S}{\alpha_B - \alpha_A} \varphi_A \right)$$

Dans les quelles N_1 et N_2 sont des coefficients de normalisation. Les formules (2) ont été obtenues en considérant que E_1 et E_2 ne sont pas très différentes de α_A et α_B respectivement.

Avec cette approximation, (1) s'écrit : $\alpha_A - E_1 = \frac{(\beta - \alpha_A S)^2}{\alpha_A - \alpha_B} \approx \frac{(\beta - \alpha_A S)^2}{\alpha_B - \alpha_A}$ (3)

Expression équivalente à (2). La figure 6.6 résume les équations (2) et (3)

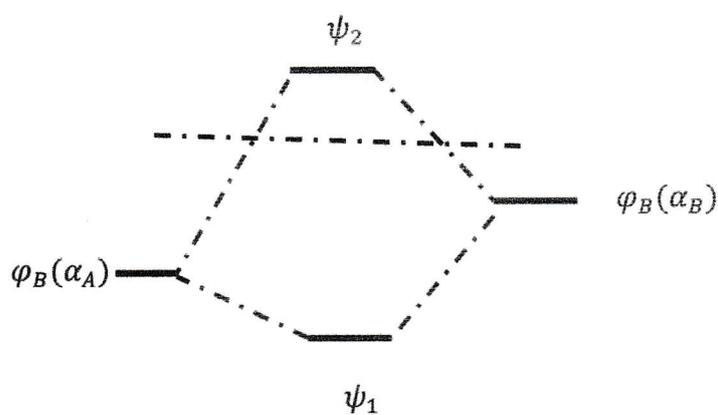


Figure 6.6 OM d'une molécule diatomique hétéronucléaire AB.

Exercice 6.1 (Ion moléculaire H_2^+)

L'états électronique fondamental de l'ion moléculaire H_2^+ est approximé par une fonction d'onde approchée ψ_1 , combinaison linéaire de deux orbitales atomiques 1s, φ_a , et φ_b , des

Atomes H_a et H_b .

$$\psi_1 = c(\varphi_a + \varphi_b), \quad \text{avec} \quad \varphi_a = \sqrt{\frac{\xi^3}{\pi}} e^{-\xi r_a}, \quad , \quad \varphi_b = \sqrt{\frac{\xi^3}{\pi}} e^{-\xi r_b}$$

r_a et r_b désignent la distance entre l'électron et le noyaux H_a et H_b , respectivement.

φ_a , et φ_b sont des orbitales 1s hydrogénoïdes pour lesquelles le paramètre ξ pourra être

Optimisé (pour l'orbitale 1s de l'atome d'hydrogène $\xi=1$). Les noyaux H_a et H_b sont séparés

par une distance R . L'application de la méthode vibrationnelle conduit à une seconde solution:

$$\psi_2 = c'(\varphi_a - \varphi_b), \quad \text{correspondant à un état excité.}$$

1. Normer les fonctions ψ_1 et ψ_2 .

2. Calculer l'énergie des états moléculaires ψ_1 et ψ_2 en fonction de $H_{aa} = \langle \varphi_a | H | \varphi_a \rangle$,

$$H_{bb} = \langle \varphi_b | H | \varphi_b \rangle, \quad H_{ab} = \langle \varphi_a | H | \varphi_b \rangle \quad \text{et} \quad S_{ab} = \langle \varphi_a | \varphi_b \rangle \quad \text{où } H \text{ est l'opérateur}$$

hamiltonien moléculaire électronique.

3. Pour $\xi=1$, tracer les courbes de l'énergie totale de la molécule en fonction de R .

Correction des exercices

Chapitre 1

Questions de révision

1. a) $c = \lambda \nu$
b) $E = h\nu$
c) $E = \frac{E_1}{n^2}$, $E = -Rhc/n^2$
2. L'énergie d'un photon, une particule de radiation sans masse, est proportionnelle à sa fréquence de vibration. $E = h\nu$, où h est la constante de proportionnalité.
3. Violet, indigo, bleue, vert, jaune, orange et rouge.
4. L'électron se comporte comme une onde et une particule. La structure moderne de l'atome se base sur les propriétés ondulatoires de l'électron et décrit des régions de probabilité de présence d'un électron donné autour du noyau.
5. a) Oui
b) Non. L'intensité d'un rayonnement lumineux est plutôt liée à son nombre de photon.
c) Oui
6. Un photon est une particule sans masse, un « paquet d'énergie ».

Pour déplacer un électron, celui-ci doit entrer en collision avec une autre particule. Puisque des rayonnements lumineux dirigés sur certains métaux expulsent des électrons, la lumière doit être constituée de particules ou paquets d'énergie appelés les photons.
7. il est impossible de connaître simultanément avec précision la position d'un électron et son énergie, s'il est décrit comme une onde. Ainsi, la théorie atomique moderne décrit des régions de haute probabilité de présence d'un électron donnée autour du noyau.
8. 0,29 nm
9. a) $n = 3$ à $n = 2$

b) $n=4$ à $n=1$. A mesure que les niveaux d'énergie augmentent, ils se rapprochent progressivement. La différence d'énergie entre $n=4$ et $n=1$ est donc plus grande que celle entre $n=5$ à $n=2$.

Exercice 1.1

1) L'énergie des photons X est : $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{150 \cdot 10^{-12} \text{ m}} = 1,324 \cdot 10^{-15} \text{ J}$.

La conservation de l'énergie s'écrit : $E = W + \frac{1}{2}mv^2$

Où W est l'énergie d'extraction de l'électron et $\frac{1}{2}mv^2$ l'énergie cinétique de l'électron (on néglige les effets relativistes et l'on prend $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$).

On obtient: $W = 1,1234 \cdot 10^{-15} \text{ J} = 7011,7 \text{ eV} = 257,684 \text{ u.a}$

2) Le photon de longueur d'onde 700nm n'extrait pas l'électron, celui de longueur d'onde 300 nm éjecte un électron avec une vitesse de $8,38 \cdot 10^5 \text{ m/s}$. Pour observer l'effet photoélectrique, il faut que l'énergie du photon incident soit au moins supérieure au travail d'extraction (W). Ainsi, l'effet photoélectrique ne sera plus observé pour $\lambda > 580 \text{ nm}$ (fréquence $< 5,17 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$).

3) En utilisant la relation de la conservation de l'énergie $E = W + \frac{1}{2}m_e v^2$

Où W : l'énergie d'extraction de l'électron (= 2,46 eV).

$\frac{1}{2}m_e v^2 =$ L'énergie cinétique de l'électron.

L'énergie du photon de la lumière ultraviolette

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} (3 \cdot 10^8 \text{ m/s})}{250 \cdot 10^{-9} \text{ m}}$$

La vitesse des photoélectrons éjectés : $v =$

Exercice 1.2

319 kJ/ mol de photons

Exercice 1.3

- a) 0,353m
- b) 0,339 J/mol
- c) Une mole de photons de lumière bleue a une énergie de 285 kJ/mol, soit

Environ 840 000 fois plus qu'une mole de photons provenant du signal téléphonique.

Exercice 1

On dira qu'un opérateur \hat{A} est linéaire s'il obéit à la condition :

$$A(\lambda_1 f(x) + \lambda_2 g(x)) = \lambda_1 A f(x) + \lambda_2 A g(x)$$

- **Opérateur linéaire** : $\frac{d}{dx} [\lambda_1 f(x) + \lambda_2 g(x)] = \frac{d}{dx} \lambda_1 f(x) + \frac{d}{dx} \lambda_2 g(x) = \lambda_1 \frac{d}{dx} f(x) + \lambda_2 \frac{d}{dx} g(x)$.

$$\int_a^b (\lambda_1 f(x) + \lambda_2 g(x)) dx = \lambda_1 \int_a^b f(x) dx + \lambda_2 \int_a^b g(x) dx, \int_0^x \psi(x) dx.$$

- **Opérateur non linéaire** : $\text{Log}(\lambda_1 f(x) + \lambda_2 g(x)) \neq \lambda_1 \text{Log}(f(x)) + \lambda_2 \text{Log}(g(x))$

$$\sqrt{\lambda_1 f(x) + \lambda_2 g(x)}, |\neq \lambda_1 \sqrt{f(x)} + \lambda_2 \sqrt{g(x)}|, [\psi(x)]^2, \sin(\psi(x)).$$

Exercice 2

1. Quelle que soit $\psi \in E$: $\alpha \alpha^{-1} \psi = \alpha \chi = \psi$

Ce qui montre que $\alpha \alpha^{-1} = 1$.

de mémé, quel que soit $\chi \in E$:

$$\alpha \alpha^{-1} \chi = \alpha^{-1} \psi = \chi.$$

2. Si $\alpha \beta = 1$: pesons $\beta \psi$; on a : $\alpha \chi = \psi$.

Donc α est régulier. Il admet un inverse : $\alpha^{-1} \alpha \beta = \alpha^{-1}$

$$\beta = \alpha^{-1}.$$

Exercice 3

- $(A A^+)^+ = (A^+)^+ A^+$

$$= A A^+ \text{ Donc } A A^+ \text{ est hermitique.}$$

- $(A + A^+)^+ = A^+ + (A^+)^+$

$$= A^+ + A = A + A^+. \text{ Donc } A + A^+ \text{ est hermitique.}$$

- $[i(A^+ - A)]^+ = i^*(A^+ - A)^+ = -i(A^+)^+ + iA^+$

$$= i(A^+ - A) = i(A^+ - A). \text{ Donc } i(A^+ - A) \text{ hermitique.}$$

- $\hat{C} = \hat{A}\hat{B} \Rightarrow C^+ = (\hat{A}\hat{B})^+ = B^+A^+ = B.A \neq A.B$. Donc $\hat{A}\hat{B}$ n'est pas hermitique.
- $F = A + iB \Rightarrow F^+ = (A + iB)^+ = A^+ + (iB)^+ = A^+ + i^*B^+ = A^+ - iB^+ = A - iB \neq A + iB$. Donc $A + iB$ n'est pas hermitique.
- $A = i \frac{d}{dx} \Rightarrow (i \frac{d}{dx})^+ = (i)^*(\frac{d}{dx})^+ = -(-\frac{d}{dx}) = +i \frac{d}{dx} \Rightarrow A$ Hermitique.

Exercice 4

$$1. [x, p_x]f(x) = (xp_x - p_x x)f(x)$$

$$= -i\hbar \frac{\partial f(x)}{\partial x} + i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial x} x f(x)\right)$$

$$= -i\hbar x \frac{df(x)}{dx} + i\hbar \left[f(x) + x \frac{df(x)}{dx}\right]$$

$$= i\hbar f(x) \Rightarrow [x, p_x] = i\hbar$$

$$[x, p_x^2]f(x) = xp_x^2 f(x) - p_x^2 x f(x)$$

$$= -x\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} f(x) + \hbar^2 \frac{d}{dx} \left[f(x) + x \frac{d}{dx} f(x)\right]$$

$$= -x\hbar^2 \frac{d^2 f(x)}{dx^2} + \hbar^2 \left[\frac{d}{dx} f(x) + \frac{d}{dx} f(x) + x \frac{d^2}{dx^2} f(x)\right]$$

$$= 2\hbar^2 \frac{d}{dx} f(x) \Rightarrow [x, p_x^2] = 2\hbar^2 \frac{d}{dx}$$

$$2. [L_x, L_y] = i\hbar L_z$$

$$L_x = yp_z - zp_y, \quad L_y = zp_x - xp_z, \quad L_z = xp_y - yp_x$$

$$[L_x, L_y] = L_x L_y - L_y L_x$$

$$= (yp_z - zp_y)(zp_x - xp_z) - (zp_x - xp_z)(yp_z - zp_y)$$

$$= yp_z zp_x - yp_z xp_z - zp_y zp_x + zp_y xp_z - zp_x yp_z + z^2 p_x p_y + xyp_z^2 - xp_y p_z z$$

$$= yz p_x p_z - \color{yellow}{yp_z^2} - z^2 p_y p_x + \color{red}{zxp_y p_z} - zp_x p_z + z^2 p_x p_y + \color{yellow}{xyp_z^2} -$$

$$\color{red}{xzp_y p_z}$$

$$= xp_y [zp_z - p_z z] + yp_x [p_z z - zp_z]$$

$$= xp_y [zp_z - p_z z] - yp_x [zp_z - p_z z]$$

$$= [zp_z - p_z z][xp_y - yp_x]$$

$$= [z, p_z] = i\hbar.$$

$$3. [L_x, L_x^2] = 0 ?$$

$$\begin{aligned} [L_x, L_x^2] &= [L_x, L_x L_x] = [L_x, L_x] L_x + L_x [L_x, L_x] \\ &= L_x L_x L_x - L_x L_x L_x \\ &= 0 \end{aligned}$$

$$[L_x, L^2] = 0 ?$$

$$\begin{aligned} [L_x, L^2] &= [L_x, L_x^2 + L_y^2 + L_z^2] \\ &= [L_x, L_x^2] + [L_x, L_y^2] + [L_x, L_z^2] \\ &= [L_x, L_y] L_y + L_y [L_x, L_y] + [L_x, L_z] L_z + L_z [L_x, L_z] \\ &= i\hbar L_z L_y + i\hbar L_y L_z - i\hbar L_y L_z - i\hbar L_z L_y \\ &= 0 \end{aligned}$$

Exercice 5

$$1. \alpha\varphi = a\varphi, \varphi \text{ normée} : \int \varphi^* (\alpha^+ \alpha \varphi) d\tau = 1 = \int |\alpha\varphi|^2 d\tau = |a|^2.$$

$$2. \alpha\psi = b\psi \quad (a \neq b). \quad \int \varphi^* \psi d\tau = \int \varphi^* (\alpha^+ \alpha \psi) d\tau = a^* b \int \varphi^* \psi d\tau.$$

$$\text{Mais } a^* b \neq 1 \Rightarrow \int \varphi^* \psi d\tau = 0.$$

Exercice 6

$$1. \text{ On a } \int \varphi_i^* (\alpha \varphi_j) d\tau = a_i \delta_{ij}; \text{ en prenant le complexe conjugué, il vient :}$$

$$\int \varphi_j^* (\alpha^+ \varphi_i) d\tau = a_i^* \delta_{ij} \quad \text{Ce qui montre que : } \alpha^+ \varphi_i = a_i^* \varphi_i. (*)$$

$$2. \alpha \text{ et } \alpha^+ \text{ commutent ?}$$

Multiplions les deux membres de l'équation (*) par α .

$$\alpha \alpha^+ \varphi_i = \alpha^+ \alpha \varphi_i = a_i^* \alpha \varphi_i = a_i^* a_i \varphi_i = |a_i|^2 \varphi_i.$$

Toute fonction d'onde ψ pouvant se développer sur les φ_i , on a : $(\alpha \alpha^+ - \alpha^+ \alpha) \psi = 0$

$\Rightarrow \alpha$ Commutent avec α^+ .

Chapitre 4.

Exercice 4.1

Considérons un état ψ_n de norme unité et développons ψ_n sous la forme :

$$\psi_n = \psi_n^0 + \alpha \psi_n^1 + \alpha^2 \psi_n^2 + \dots \quad (1)$$

Ecrivons ψ_n^1 sous la forme du développement : $\psi_n^1 = \sum_k C_{kn} \psi_n^0$ (2)

et portons ce développement dans (1). On obtient le produit scalaire qui est égal à un :

$$\begin{aligned} \langle \psi_n | \psi_n \rangle &= \left\langle \psi_n^0 + \alpha \sum_k C_{kn} \psi_n^0 + \dots \left| \psi_n^0 + \alpha \sum_j C_{jn} \psi_j^0 + \dots \right. \right\rangle \\ &= \langle \psi_n^0 | \psi_n^0 \rangle + \alpha \sum_k C_{kn}^* \langle \psi_k^0 | \psi_n^0 \rangle + \alpha \sum_j C_{jn} \langle \psi_n^0 | \psi_j^0 \rangle + \dots (3) \\ &= 1 + \alpha (C_{nn}^* + C_{nn}) + \dots = 1 \end{aligned}$$

Pour que l'égalité (3) soit vérifiée quel que soit α , il faut que $C_{nn}^* + C_{nn} = 0$. Puisque les vecteurs d'état sont déterminés à un facteur de phase près, on peut choisir C_{nn} réel, d'où $C_{nn} = 0$.

Chapitre 5.

Exercice 5.1

1. Unités atomique (u.a)

Dans le système d'unités atomiques, les unités de masse et de charge m et e sont respectivement la masse de l'électron et la valeur absolue de la charge de l'électron.

$$m_e = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

$$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Coulomb}$$

L'unité de distance est a_0 , rayon de l'orbite de Bohr $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$

L'unité d'énergie, appelée le Hartree, est égale à deux fois l'énergie électronique de l'atome d'hydrogène.

$$1 \text{ Hartree} = 2 \text{ Rydberg} = 27,21 \text{ eV.}$$

2. Orbitales de Slater du carbone

La forme générale des O.A. de Slater est : $\phi = N r^{n-1} e^{-Z^* r} f(\theta, \varphi)$

N est la constante de normalisation.

n est le nombre quantique principal. Pour $n > 3$, on remplace n par n^* un nombre quantique principal effectif plus petit que n .

Z^* est la charge nucléaire effective. Elle est égale à Z , charge nucléaire réelle, diminuée d'un terme d'écran σ que les règles de Slater permettent de calculer.

$$Z^* = Z - \sigma$$

O.A 1s

L'effet d'écran d'un électron 1s sur l'autre électron 1s est **0,30**.

L'effet d'écran des électrons de nombre quantique $n = 2$ est nul d'où :

$$Z^*_{1s} = 6 - 0,30 = 5,70$$

$$\phi_{1s} = N_{1s} e^{-5,70r}$$

N_{1s} est calculé par normalisation de ϕ_{1s} : $\phi_{1s} = 7,680 e^{-5,70r}$

O.A. 2s et 2p

Dans l'approximation de Slater, les parties radiales des O.A. ne dépendent que de n et pas de l . Ainsi :

$$Z^*_{2s} = Z^*_{2p}$$

Chaque électron 1s donne un effet d'écran de 0,85 ; chaque électron 2s ou 2p un effet d'écran de 0,35.

$$Z^*_{2s} = Z^*_{2p} = 6 - 2 \times 0,85 - 3 \times 0,35 = 3,25.$$

Les parties angulaires des O.A. $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$ sont respectivement $N\sin\theta\cos\varphi$, $\sin\theta\sin\varphi$ et $N\cos\theta$ d'où en normalisant les O.A.

$$\begin{aligned} 2p_x &\longrightarrow N\sin\theta\cos\varphi \longrightarrow \phi_{2p_x} = 1,900re^{-1,625r}\sin\theta\cos\varphi \\ 2p_y &\longrightarrow \sin\theta\sin\varphi \longrightarrow \phi_{2p_y} = 1,900re^{-1,625r}\sin\theta\sin\varphi \\ 2p_z &\longrightarrow N\cos\theta \longrightarrow \phi_{2p_z} = 1,900re^{-1,625r}\cos\theta \\ &\phi_{2s} = 1,097re^{-1,625r} \end{aligned}$$

3. Orthogonalité des orbitales de Slater

Les trois O.A. 2p sont orthogonales entre elles et orthogonales aux O.A. 1s et 2s. En effet, dans tous ces cas, les parties angulaires des orbitales sont orthogonales. Par contre les O.A. 1s et 2s ne sont pas orthogonales entre elles. Calculons l'intégrale de recouvrement $\langle\phi_{1s}|\phi_{2s}\rangle$:

$$\langle\phi_{1s}|\phi_{2s}\rangle = 4\pi \times 7,680 \times 1,097 \times \int_0^\infty r^3 e^{-7,325r} dr = 0,2205.$$

La méthode de Schmidt consiste à remplacer l'O.A. ϕ_{2s} par une combinaison linéaire

$\phi_{2s}' = a\phi_{1s} + b\phi_{2s}$ et calculer a et b de sorte que ϕ_{1s} et ϕ_{2s}' soient orthogonales.

$$\langle\phi_{1s}|\phi_{2s}'\rangle = 0$$

$$\langle\phi_{1s}|a\phi_{1s} + b\phi_{2s}\rangle = 0$$

$$a + b\langle\phi_{1s}|\phi_{2s}\rangle = 0$$

$$a + 0,2205b = 0$$

De plus ϕ_{2s}' doit être normalisée. $a^2 + b^2 + 2ab\langle\phi_{1s}|\phi_{2s}\rangle = 0$

$$a^2 + b^2 + 0,4410ab = 0$$

Finalement $a = 0,1924$ et $b = 0,8727$ donc $\phi_{2s}' = -1,478e^{-5,70r} + 0,957e^{-1,625r}$

4. Potentiels d'ionisation et affinité électronique du carbone

D'après Slater, l'énergie d'une orbitale est donnée par

$$E = \frac{1}{2} \frac{Z^*{}^2}{n^2} \quad \text{en (u.a)}$$

Le potentiel de première ionisation I_1 est la différence entre l'énergie E_C du carbone et l'énergie E_{C^+} de l'ion positif C^+ .

$$I_1 = E_C - E_{C^+}$$

$$I_1 = \frac{1}{2} \left\{ [2 \times (5,70)^2 + 4 \times \frac{(3,25)^2}{4}] - [2 \times (5,70)^2 + 3 \times \frac{(3,60)^2}{4}] \right\} = 0,4212 \text{ u.a}$$

De même : $I_2 = (E_{C^+}) - (E_{C^{++}})$

$$I_2 = \frac{1}{2} \left\{ [2 \times (5,70)^2 + 3 \times \frac{(3,60)^2}{4}] - [2 \times (5,70)^2 + 2 \times \frac{(3,95)^2}{4}] \right\} = 0,9594 \text{ u.a}$$

5. L'affinité électronique A est la différence entre E_{C^-} , énergie de l'ion négatif et E_C .

$$A = (E_{C^-}) - (E_C)$$

$$A = \frac{1}{2} \left\{ [2 \times (5,70)^2 + 5 \times \frac{(2,90)^2}{4}] - [2 \times (5,70)^2 + 4 \times \frac{(3,25)^2}{4}] \right\} = -0,0250 \text{ u.a}$$

Nous comparons valeurs calculées et valeurs expérimentales dans le tableau ci-dessous :

	Valeurs calculée (u.a)	Valeurs expérimentale (u.a)
I_1	0,4212	0,4141
I_2	0,9594	0,8960
A	-0,0250	0,0459

7. L'accord pour I_1 et I_2 est satisfaisant, compte tenu de la simplicité des règles de Slater. L'erreur relative commise dans le calcul de A est importante – le signe de A calculé est erroné –, cela s'explique en partie par la faible valeur de la grandeur considérée.

Chapitre 6.

Exercice 6.1 (Ion moléculaire H_2^+)

1. la normalisation des orbitale ψ_1 et ψ_2 .

On a : $\psi = c(\varphi_a + \varphi_b)$, $c = ?$

La condition de normalisation est $\int |\psi|^2 d\tau = 1$, $\langle \psi_1 | \psi_1 \rangle = 1$ (selon Dirac)

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle &= c^2 \langle \varphi_a + \varphi_b | \varphi_a + \varphi_b \rangle \\ &= c^2 (2 + 2S_{ab}) = 1 \Rightarrow c = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{ab})}} \end{aligned}$$

• Pour ψ_2 , $c' = ?$

$$\begin{aligned} \langle \psi_2 | \psi_2 \rangle &= 1 \\ &= c'^2 \langle \varphi_a - \varphi_b | \varphi_a - \varphi_b \rangle \\ c'^2 (2 - 2S_{ab}) &= 1 \Rightarrow c' = \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{ab})}} \end{aligned}$$

2. L'énergie électronique associée à la l'état moléculaire ψ_1 est :

$$\begin{aligned} E_1 &= \langle \psi_1 | \hat{H} | \psi_1 \rangle \\ &= \frac{1}{2(1+S_{ab})} \langle \varphi_a + \varphi_b | \hat{H} | \varphi_a + \varphi_b \rangle \end{aligned}$$

$$E_1 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}}$$

(On a $H_{aa} = H_{ab}$ pour des raisons de symétrie).

• Pour ψ_2 , $E_2 = \langle \psi_2 | \hat{H} | \psi_2 \rangle$

$$E_2 = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}}$$

3. la Fig 2. Présente l'énergie de H_2^+ en fonction de r pour les fonctions d'onde exactes des deux premiers états moléculaires.

