

Travaux Dirigés n°3

Exercice 01

Etude de la molécule H₂ en théorie de Hartree-Fock

1. En se plaçant dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, écrire l'opérateur Hamiltonien (en u.a.) de la molécule H₂ en mettant en évidence l'opérateur monoélectronique de cœur h^c . On notera R la distance internucléaire.
2. Donner pour l'état fondamental de la molécule H₂ l'expression de l'énergie totale E en notation de Dirac en supposant que les orbitales sont normalisées.
3. On a effectué un calcul SCF sur H₂ en base minimale STO-3G pour la distance R = 1.346 u.a. On note φ_1 et φ_2 les deux orbitales de base (OA 1s), et ψ_1 et ψ_2 les deux orbitales moléculaires (OM). Les résultats obtenus ainsi que les différentes intégrales utiles pour la suite du problème sont fournies dans les données ci-dessous.
 - Tracer le diagramme énergétique et calculer l'énergie totale de la molécule H₂.
 - Calculer l'énergie d'ionisation de la molécule H₂ :
 - En utilisant le théorème de Koopmans.
 - En utilisant la définition de cette énergie.
 - Comparer à la valeur expérimentale égale à 15.9 e.V et 1 u.a = 27.21 e.V

Données :

- énergie ε_k en ua des OM φ_k et coefficients C_{ik} : $\psi_k = C_{1k} \cdot \varphi_1 + C_{2k} \cdot \varphi_2$

ε_k	-0,590200	0,700603
C_{1k}	0,545863	1,246190
C_{2k}	0,545863	-1,246190

- éléments matriciels en u.a. de l'opérateur de cœur sur la base des OA :

$$h_{jk} = \langle \chi_j | h^c | \chi_k \rangle, \text{ avec } h_{11} = h_{22} = -1,139310 \text{ et } h_{12} = -0,99222.$$
- Intégrale bi-électronique sur la base des OM, en u.a :

$$J_{11} = \left\langle \varphi_1(1) \varphi_1(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_1(1) \varphi_1(2) \right\rangle = 0.680050$$