

## *Travaux Dirigés n°3*

### Exercice 01

Etude de la molécule H<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub> en base minimale STO-3G pour la distance R = 1.346 u.a. On note  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$  les deux orbitales de base (OA 1s), et  $\psi_1$  et  $\psi_2$  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 H<sub>2</sub>.
  - Calculer l'énergie d'ionisation de la molécule H<sub>2</sub> :
    - 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  $\varepsilon_k$  en ua des OM  $\varphi_k$  et coefficients  $C_{ik}$  :  $\psi_k = C_{1k} \cdot \varphi_1 + C_{2k} \cdot \varphi_2$

$\varepsilon_k$	-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 :

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