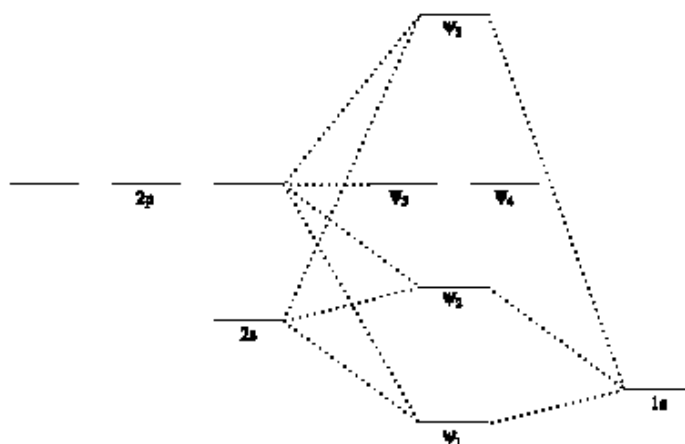

DIAGRAMME DE CORRELATION DE MOLÉCULES DIATOMIQUES (1)
MOLÉCULE LiH

PREPARATION

- 1) Donner la configuration électronique des atomes Li et H dans leur état fondamental, en schématisant l'occupation des orbitales à l'aide de cases quantiques. Indiquer le nombre d'OA de valence et d'électrons de valence de chaque atome.
- 2) Quelles sont les OA de valence susceptibles de former des OM de symétrie σ ? de symétrie π ? Justifier.
- 3) On donne ci-dessous un schéma qualitatif du diagramme d'interaction entre les OA de valence des deux atomes donnant lieu à la formation des orbitales moléculaires



Indiquer la symétrie (σ ou π) de chaque OM, et placer les électrons de valence sur les différents niveaux énergétiques.

- 4) Peut-on prévoir, en fonction du remplissage des OA sur le diagramme, le sens et l'importance du déplacement du nuage électronique entre les atomes Li et H ? Justifier.

MANIPULATION

Construire la molécule à l'aide de l'interface graphique d'AMPAC et du « BUILDER» (Cliquer sur **Li** puis dans la fenêtre principale pour créer la molécule). Attention : il est nécessaire d'ajouter un atome fictif (« dummy atom », noté ***X** dans la liste des éléments du BUILDER) de façon à définir le repère cartésien. Enregistrer le fichier (FILE>SAVE) en lui donnant le nom **LiH.dat** puis, dans le menu CALCULATE>AMPAC, sélectionner un calcul de type RHF avec optimisation de géométrie (JOBTYPE = OPTIMIZATION) et la paramétrisation MNDO. Pour afficher les OM dans le fichier résultat (.out) et les visualiser (.vis), il est nécessaire d'ajouter le mot-clé « VECTORS » dans le champ « ADDITIONAL KEYWORDS ». Lancer le calcul (SUBMIT).

Editer le fichier résultat (.out), et relever :

- L'énergie totale
- La longueur optimisée de la liaison Li-H
- La symétrie, l'énergie des OM et les coefficients LCAO
- La répartition des charges sur les atomes
- Le moment dipolaire de la molécule

Dans l'interface graphique, ouvrir le fichier ".vis" afin de visualiser les OM (menu RESULTS>SURFACES).

EXPLOITATION DES RESULTATS

1) A partir des coefficients LCAO, schématiser qualitativement la forme de chaque OM en fonction des contributions des différentes OA, en comparant aux résultats donnés par l'interface graphique. Indiquer pour chaque OM la nature (liante, non liante, anti-liante) du couplage entre les différentes OA.

2) Calculer les populations électroniques portées par les orbitales atomiques de Li et H.

3) En déduire la charge partielle portée par chaque atome.

4) A partir du tableau des coefficients LCAO, écrire l'expression de ψ_1 en fonction des différentes OA.

5) L'OM ψ_1 peut également s'écrire comme la combinaison linéaire de l'OA $1s$ de H et d'une orbitale hybride χ_{Li} centrée sur Li :

$$\psi_1 = C_A 1s_H + C_B \chi_{Li}$$

Donner la nature (sp , sp^2 , sp^3) de l'hybride χ_{Li} .

6) En identifiant les 2 expressions de l'OM ψ_1 et en utilisant la propriété de normalisation de ψ_1 , déterminer la valeur des coefficients C_A et C_B (on négligera le recouvrement entre $1s_H$ et χ_{Li}).

7) En déduire l'expression de χ_{Li} en fonction des OA $2s$ et $2p$ de Li.