
MOLÉCULES POLYATOMIQUES (1)

ORBITALES MOLECULAIRES DE BeH₂

- 1) Donner la configuration électronique des atomes Be 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) Quelle est la structure géométrique de la molécule prévue par le modèle VSEPR ? Quels sont les différents éléments de symétrie de la molécule ? Quelle sera la valeur du moment dipolaire ?
- 3) Quelles sont les OA de valence susceptibles de former des OM de symétrie σ ? de symétrie π ?
- 4) Lancer un calcul d'optimisation de géométrie à l'aide de logiciel AMPAC. On utilisera la paramétrisation MNDO. Attention : comme pour les molécules diatomiques, 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. Cet atome doit se trouver hors de l'axe moléculaire et doit être défini en position 1, 2 ou 3 dans la liste des coordonnées atomiques du fichier de données (.dat). De manière générale, les trois premiers atomes d'une molécule ne doivent jamais être alignés.

Relever dans le fichier résultat (.out) :

- La longueur optimisée des liaisons Be-H
- La symétrie, l'énergie des OM et les coefficients LCAO
- Les charge atomiques

Visualiser les OM à l'aide de l'interface graphique xagui (fichier « .vis »).

- 5) Ecrire l'expression des deux OM occupées Φ_1 et Φ_2 . Schématiser qualitativement ces deux OM en fonction des contributions des différentes OA, en comparant aux résultats donnés par l'interface graphique.
- 6) Etablir qualitativement la symétrie de ces deux OM ainsi que leur caractère liant, non liant ou antiliant.
- 7) Calculer les populations et les charges partielles atomiques, et comparer aux valeurs relevées dans le fichier résultat.
- 8) On peut montrer que les propriétés des déterminants de Slater permettent de remplacer ces deux OM par deux combinaisons équivalentes ψ_1 et ψ_2 décrivant deux orbitales localisées sur chacune des deux liaisons Be-H ; et ce, sans changer la fonction d'onde totale. On trouve alors deux orbitales qui n'ont plus les symétries habituelles. Effectuer ce calcul en relançant un calcul d'énergie à partir de la géométrie optimisée (JOBTYPE = ENERGY), et en spécifiant les mot-clés « VECTORS LOCALIZE SCFLOCAL » dans le champ « ADDITIONAL KEYWORDS ».

Relever l'expression des deux OM localisées occupées ψ_1 et ψ_2 , et représenter qualitativement ces deux OM.

- 9) Vérifier que ce nouveau jeu d'OM conduit aux mêmes valeurs des charges partielles.

