

A. Structure électronique de la molécule Li_2

On donne ci-dessous les orbitales moléculaires de la molécule de lithium (Li_2) obtenues à l'issue d'un calcul Hartree-Fock (HF) de valence.

OM NO.	1	2	3	4	5	6	7	8
ENERGIE/eV	-5.058	1.550	1.876	1.876	2.838	3.814	3.814	4.664
1 Li S	0.6586	0.5143	0.0000	0.0000	-0.2575	0.0000	0.0000	0.4853
1 Li Px	0.2575	-0.4853	0.0000	0.0000	0.6586	0.0000	0.0000	0.5143
1 Li Py	0.0000	0.0000	0.7020	0.0849	0.0000	0.5650	0.4252	0.0000
1 Li Pz	0.0000	0.0000	-0.0849	0.7020	0.0000	-0.4252	0.5650	0.0000
2 Li S	0.6586	-0.5143	0.0000	0.0000	-0.2575	0.0000	0.0000	-0.4853
2 Li Px	-0.2575	-0.4853	0.0000	0.0000	-0.6586	0.0000	0.0000	0.5143
2 Li Py	0.0000	0.0000	0.7020	0.0849	0.0000	-0.5650	-0.4252	0.0000
2 Li Pz	0.0000	0.0000	-0.0849	0.7020	0.0000	0.4252	-0.5650	0.0000

- 1) A partir des coefficients LCAO, donner la symétrie (σ ou π / g ou u) de chaque OM.
- 2) Schématiser qualitativement les OM de symétrie σ à partir des contributions des différentes OA.
- 3) Ecrire l'expression de l'OM occupée ψ en fonction des différentes OA.
- 4) L'OM ψ peut également s'écrire comme la combinaison linéaire de deux orbitales hybrides χ_A et χ_B centrées sur les deux noyaux de lithium:

$$\psi = C_A \chi_A + C_B \chi_B$$

Donner la nature (sp , sp^2 , sp^3) des deux hybrides.

- 5) En identifiant les 2 expressions de l'OM ψ et en utilisant la propriété de normalisation de ψ et des orbitales hybrides, déterminer la valeur des coefficients C_A et C_B (on négligera le recouvrement entre χ_A et χ_B).
- 6) En déduire l'expression de χ_A et χ_B en fonction des OA 2s et 2p des atomes de lithium.
- 7) Ecrire la fonction d'onde Ψ correspondant à la configuration fondamentale ψ^2 de la molécule Li_2 sous la forme d'un déterminant de Slater et sous sa forme développée.
- 8) Exprimer la fonction d'onde Ψ en fonction de χ_A et χ_B et montrer qu'elle correspond à une combinaison de formes covalentes et ioniques de même poids.
- 9) Schématiser sur un graphique le profil énergétique de la dissociation de Li_2 obtenu avec la méthode HF, et comparer au profil exact. Pourquoi cette fonction d'onde n'est-elle pas adaptée à la description de la rupture homolytique de la liaison moléculaire ?

10) Donner l'expression de la différence entre l'énergie HF et l'énergie exacte à la limite dissociative en fonction de l'énergie d'ionisation (IP) et de l'affinité électronique (EA) du lithium.

B. Structure électronique de la molécule LiH

Les orbitales moléculaires de symétrie σ de la molécule LiH peuvent s'écrire comme une combinaison linéaire de l'OA 1s de l'hydrogène et d'une orbitale hybride χ_{Li} centrée sur le lithium :

$$\psi_i = C_A^i \chi_{Li} + C_B^i 1s_H$$

L'orbitale hybride χ_{Li} est une combinaison des OA 2s et 2p axiale du lithium :

$$\chi_{Li} = 0,7815 \cdot 2s_{Li} + 0,6241 \cdot 2p_{Li}$$

En négligeant le recouvrement entre $1s_H$ et χ_{Li} , l'équation de Fock dans sa représentation matricielle prend la forme :

$$\begin{pmatrix} F_{AA} & F_{AB} \\ F_{AB} & F_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A^i \\ C_B^i \end{pmatrix} = \epsilon_i \begin{pmatrix} C_A^i \\ C_B^i \end{pmatrix}$$

où :

$$F_{AA} = \int \chi_{Li} \hat{F} \chi_{Li} dV$$

$$F_{BB} = \int 1s_H \hat{F} 1s_H dV$$

$$F_{AB} = \int \chi_{Li} \hat{F} 1s_H dV$$

1) Exprimer les termes ϵ_i en fonction des éléments de la matrice de Fock.

2) On donne ci-dessous les valeurs numériques des intégrales de Fock entre les OA 2s et 2p du lithium et l'OA 1s de l'hydrogène. En déduire le terme F_{AB} .

$$\int 2s_{Li} \hat{F} 1s_H dV = \int 2p_{Li} \hat{F} 1s_H dV = -4.5975 \text{ eV}$$

3) Sachant que $F_{AA} = 1.4736 \text{ eV}$ et $F_{BB} = -4.8266 \text{ eV}$, en déduire la valeur des énergies ϵ_1 et ϵ_2 des deux OM.

4) Schématiser sur un diagramme la formation des OM à partir du couplage des OA $1s_H$ et χ_{Li} . Représenter l'occupation électronique de chaque OM, et donner une analyse qualitative du transfert de la charge π entre les deux atomes.

5) En utilisant les valeurs numériques données ou obtenues aux questions précédentes, résoudre le système d'équations afin de déterminer la relation entre les coefficients LCAO C_A et C_B de l'OM liante ψ_1 .

6) En utilisant la condition de normalisation de l'OM, déterminer C_A et C_B et donner l'expression LCAO de ψ_1 .

7) Calculer la population et la charge partielle de Li et H. On rappelle l'expression des éléments de la matrice densité :

$$D_{pq} = \sum_i C_{pi} \cdot C_{qi} \cdot n_i$$