



CORRECTION

A) Structure électronique de l'état fondamental

1. voir cours.

2. La molécule est parallèle à l'axe x et orientée de Li vers H. La distance interatomique est égale à 1,3761 Å.

3. Fonction d'onde de l'état fondamental :

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi(1)\phi(2)(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$$

4. Expression LCAO de l'OM doublement occupée :

$$\phi = 0,4141 \times 2s_{\text{Li}} + 0,3307 \times 2p_{x_{\text{Li}}} + 0,8480 \times 1s_{\text{H}}$$

5. Populations orbitales et charges partielles.

$$Q_{2s_{\text{Li}}} = 2 \times (0,4141)^2 = 0,34305$$

$$Q_{2p_{x_{\text{Li}}}} = 2 \times (0,3307)^2 = 0,21875$$

$$Q_{1s_{\text{H}}} = 2 \times (0,8480)^2 = 1,4382$$

$$n_{\text{Li}} = 0,34305 + 0,21875 = 0,5618$$

$$n_{\text{H}} = 1,4382$$

$$\delta_{\text{Li}} = 1 - 0,5618 = 0,4382$$

$$\delta_{\text{H}} = 1 - 1,4382 = -0,4382$$

6. Moment dipolaire de LiH :

$$\vec{\mu}_0 = \frac{1}{2} \left\langle \phi(1)\phi(2)(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)) \left| -e\vec{r}_1 + -e\vec{r}_2 + Ze\vec{R}_{\text{Li}} + Ze\vec{R}_{\text{H}} \right| \phi(1)\phi(2)(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)) \right\rangle$$

L'opérateur ne portant pas sur le spin, on peut sortir les fonctions de spin du bra-ket. D'après l'orthonormalité des fonctions de spin, on a :

$$\langle \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) | \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \rangle = 2$$

d'où :

$$\begin{aligned}\vec{\mu}_0 &= \langle \phi(1)\phi(2) | -e\vec{r}_1 | \phi(1)\phi(2) \rangle + \langle \phi(1)\phi(2) | -e\vec{r}_2 | \phi(1)\phi(2) \rangle \\ &\quad + \langle \phi(1)\phi(2) | Ze\vec{R}_{Li} | \phi(1)\phi(2) \rangle + \langle \phi(1)\phi(2) | Ze\vec{R}_H | \phi(1)\phi(2) \rangle \\ \vec{\mu}_0 &= -e \langle \phi(1) | \vec{r}_1 | \phi(1) \rangle - e \langle \phi(2) | \vec{r}_2 | \phi(2) \rangle \\ &\quad + Ze\vec{R}_{Li} \langle \phi(1)\phi(2) | \phi(1)\phi(2) \rangle + Ze\vec{R}_H \langle \phi(1)\phi(2) | \phi(1)\phi(2) \rangle \\ \vec{\mu}_0 &= -2e \langle \phi | \vec{r} | \phi \rangle + Ze\vec{R}_{Li} + Ze\vec{R}_H\end{aligned}$$

7. En utilisant le développement LCAO de l'OM ϕ :

$$\phi = 0,4141 \times 2s_{Li} + 0,3307 \times 2px_{Li} + 0,8480 \times 1s_H$$

on obtient :

$$\begin{aligned}\vec{\mu}_0 &= -2e \langle 0,4141 \times 2s_{Li} + 0,3307 \times 2px_{Li} + 0,8480 \times 1s_H | \vec{r} | 0,4141 \times 2s_{Li} + 0,3307 \times 2px_{Li} + 0,8480 \times 1s_H \rangle \\ &\quad + Z_{Li}e\vec{R}_{Li} + Z_H e\vec{R}_H \\ \vec{\mu}_0 &= -2e \times 0,4141^2 \langle 2s_{Li} | \vec{r} | 2s_{Li} \rangle \\ &\quad - 2e \times 0,3307^2 \langle 2px_{Li} | \vec{r} | 2px_{Li} \rangle \\ &\quad - 2e \times 0,8480^2 \langle 1s_H | \vec{r} | 1s_H \rangle \\ &\quad - 4e \times 0,8480 \times 0,3307 \langle 2s_{Li} | \vec{r} | 2px_{Li} \rangle \\ &\quad + Z_{Li}e\vec{R}_{Li} + Z_H e\vec{R}_H\end{aligned}$$

Sachant que les intégrales dipolaires monocentriques faisant intervenir une seule OA sont égales à la position du noyau sur laquelle l'OA est centrée :

$$\begin{aligned}\vec{\mu}_0 &= -2e \times 0,4141^2 \vec{R}_{Li} - 2e \times 0,3307^2 \vec{R}_{Li} - 2e \times 0,8480^2 \vec{R}_H \\ &\quad - 4e \times 0,8480 \times 0,3307 \langle 2s_{Li} | \vec{r} | 2px_{Li} \rangle + Ze\vec{R}_{Li} + Ze\vec{R}_H \\ \vec{\mu}_0 &= -e \times n_{Li} \vec{R}_{Li} - e \times n_H \vec{R}_H + Z_{Li}e\vec{R}_{Li} + Z_H e\vec{R}_H - 2e \times D_{2s/2px} \langle 2s_{Li} | \vec{r} | 2px_{Li} \rangle \\ \vec{\mu}_0 &= e \times \underbrace{(Z_{Li} - n_{Li})}_{\delta_{Li} = \delta} \vec{R}_{Li} + e \times \underbrace{(Z_H - n_H)}_{\delta_H = -\delta_{Li} = -\delta} \vec{R}_H - 2e \times D_{2s/2px} \langle 2s_{Li} | \vec{r} | 2px_{Li} \rangle \\ \vec{\mu}_0 &= e\delta(\vec{R}_{Li} - \vec{R}_H) - 2e \times D_{2s/2px} \langle 2s_{Li} | \vec{r} | 2px_{Li} \rangle\end{aligned}$$

Soit,

$$\vec{\mu}_0 = e\delta(\vec{\ell}_{\text{Li-H}}) - 2e \times D_{2s/2px} \langle 2s_{\text{Li}} | \vec{r} | 2p_{x\text{Li}} \rangle$$

avec

$$\vec{\mu}_{\text{charge}} = e\delta(\vec{\ell}_{\text{Li-H}})$$

et

$$\vec{\mu}_{\text{hybrid}} = -2eD_{2s/2px} \langle 2s_{\text{Li}} | \vec{r} | 2p_{x\text{Li}} \rangle$$

8. Valeur numérique de la contribution des charges ponctuelles.

$$\begin{aligned} \|\vec{\mu}_{\text{charge}}\| &= 1,602.10^{-19} \times 0,4382 \times 1,3761.10^{-10} \\ &= 9,6602.10^{-30} \text{ C.m.} \\ &= 2,896 \text{ D} \end{aligned}$$

Le dipôle est orienté du pôle (–) (H) vers le pôle (+) (Li). $\vec{\mu}_{\text{charge}} = -2,896\vec{x}$

9. Valeur numérique de la contribution d'hybridation.

$$\vec{\mu}_{\text{hybrid}} = -2eD_{2s/2px} \langle 2s_{\text{Li}} | \vec{r} | 2p_{x\text{Li}} \rangle$$

$$\begin{aligned} \langle 2s_{\text{Li}} | \vec{r} | 2p_{x\text{Li}} \rangle &= \frac{5}{\sqrt{3}} \times \sqrt{2 \times 0,70238} \times \sqrt{2 \times 0,70238} \times \frac{(4 \times 0,70238)^2}{(0,70238 + 0,70238)^6} \\ &= 2,0550 \text{ Bohrs} = 1,0875.10^{-10} \text{ m} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \|\vec{\mu}_{\text{hybrid}}\| &= 2 \times 1,602.10^{-19} \times 2 \times 0,4141 \times 0,3307 \times 1,0875.10^{-10} \\ &= 9,5427.10^{-30} \text{ C.m.} \\ &= 2,861 \text{ D} \end{aligned}$$

Attention au signe (–) dans l'expression de $\vec{\mu}_{\text{hybrid}}$:

$\vec{\mu}_{\text{hybrid}} = -\|\vec{\mu}_{\text{hybrid}}\|\vec{x}$, donc $\vec{\mu}_{\text{hybrid}}$ est orienté de H vers Li.

Dipôle total :

$$\vec{\mu}_{\text{total}} = \vec{\mu}_{\text{charge}} + \vec{\mu}_{\text{hybrid}} = -2,896\vec{x} - 2,861\vec{x} = -5,757\vec{x}$$

10. L'approximation des charges ponctuelles sous-estime le moment dipolaire de 50%, et ne peut pas être utilisée pour évaluer précisément le dipôle moléculaire.

B) Energie d'ionisation

11. Expression de l'énergie totale de la molécule LiH dans son état fondamental :

$$E = 2I + J$$

12. Expression de l'énergie ε de l'OM ϕ en fonction de I et J.

$$\varepsilon = I + J$$

13. Expression de l'énergie d'ionisation EI de la molécule LiH en fonction de I et J, en négligeant les effets de la relaxation orbitale.

$$\text{Molécule neutre : } E^0 = 2I + J$$

$$\text{Molécule ionisée : } E^+ = I$$

$$EI = E^+ - E^0 = -I - J$$

14. Expression de EI en fonction de ε , valeur de ε , sens physique d'une énergie orbitale.

$$\text{On en déduit : } EI = -\varepsilon$$

$$\text{D'après les données : } \varepsilon = -8.865 \text{ eV, d'où } EI = 8.865 \text{ eV.}$$

Le sens physique d'une énergie orbitale est celui d'une énergie d'ionisation (au signe près). C'est le théorème de Koopmans.

15. Comment évoluerait EI en tenant compte de la relaxation orbitale lors de l'ionisation ?

E^+ diminue si on relaxe l'OM en fonction de la charge de la molécule. E^0 étant constant, EI va donc diminuer. L'approximation de Koopmans surestime systématiquement l'énergie d'ionisation.