



Structure électronique de la molécule LiH

A) Structure électronique de l'état fondamental

La structure géométrique et électronique de la molécule LiH a été déterminée au niveau RHF semi-empirique avec la paramétrisation MNDO. Les résultats du calcul obtenus avec le logiciel AMPAC sont donnés dans le fichier LiH-RHF.out.

1. Rappeler brièvement le principe d'une méthode semi-empirique.
2. A partir des données AMPAC, schématiser l'orientation de la molécule LiH par rapport aux axes du repère cartésien. Relever la valeur de la longueur de liaison optimisée.
3. Ecrire la fonction d'onde Ψ_0 de l'état fondamental de LiH comme le produit d'une fonction spatiale basée sur une OM ϕ doublement occupée et d'une fonction de spin.
4. Relever l'expression LCAO de l'OM ϕ .
5. Les éléments de la matrice densité $\mathbf{D}$ sont donnés par $D_{pq} = 2C_p C_q$, où C_p et C_q sont les coefficients LCAO de l'OM ϕ . A partir des coefficients LCAO, calculer la charge partielle des atomes de Li et H (détailler les calculs).
6. Le moment dipolaire de LiH dans son état fondamental s'exprime comme la valeur moyenne de l'opérateur associé sur l'état Ψ_0 :

$$\vec{\mu}_0 = \langle \Psi_0 | \hat{\vec{\mu}} | \Psi_0 \rangle \text{ avec } \hat{\vec{\mu}} = \sum_i^{\text{électrons}} -e|\vec{r}_i + \sum_j^{\text{noyaux}} Z_j e|\vec{R}_j$$

où $|e|$ est la charge de l'électron. Démontrer que $\vec{\mu}_0$ peut s'écrire :

$$\vec{\mu}_0 = -2|e|\langle \phi | \vec{r} | \phi \rangle + |e|Z_{\text{Li}}\vec{R}_{\text{Li}} + |e|Z_{\text{H}}\vec{R}_{\text{H}}$$

7. (*données en page 3*) En utilisant le développement LCAO de l'OM ϕ , montrer que $\vec{\mu}_0$ s'exprime comme la somme de deux contributions, respectivement appelées contribution des charges ponctuelles et contribution d'hybridation :

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

où δ est la charge partielle atomique ($\delta = \delta_{\text{Li}} = -\delta_{\text{H}}$) et $D_{2s/2px}$ est l'élément extra-diagonal de la matrice densité entre les OA 2s et 2p_x du lithium.

8. Calculer en C.m. et en Debye la valeur numérique de la contribution $\vec{\mu}_{\text{charge}}$. Quelle est l'orientation de $\vec{\mu}_{\text{charge}}$ par rapport à l'axe moléculaire ?

9. (données en page 3) Calculer (en C.m. et en Debye) la valeur numérique de la contribution $\vec{\mu}_{\text{hybrid}}$. Quelle est l'orientation de $\vec{\mu}_{\text{charge}}$ par rapport à l'axe moléculaire ? En déduire le moment dipolaire total.

10. Commentez les valeurs relatives des contributions $\vec{\mu}_{\text{charge}}$ et $\vec{\mu}_{\text{hybrid}}$. L'approximation des charges ponctuelles est-elle raisonnable ?

B) Energie d'ionisation

11. On définit les intégrales I et J telles que :

$$I = \langle \phi | \hat{h} | \phi \rangle ; J = \left\langle \phi \phi \left| \frac{1}{r} \right| \phi \phi \right\rangle = (\phi \phi | \phi \phi)$$

Ecrire l'expression de l'énergie totale de la molécule LiH dans son état fondamental en fonction de I et J.

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

13. Ecrire l'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.

14. En déduire l'expression de EI en fonction de ε , et relever sa valeur. Donner le sens physique d'une énergie orbitale dans cette approximation. Quel est le nom du théorème associé ?

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

Données

Dans l'approximation MNDO, les intégrales dipolaires bicentriques sont négligées :

$$\langle \chi_p^A | \vec{r} | \chi_q^B \rangle = 0 \text{ si les OA } \chi_p^A \text{ et } \chi_q^B \text{ sont centrées sur des atomes A et B différents.}$$

Les intégrales dipolaires monocentriques faisant intervenir une seule OA χ_p^A sont égales à la position du noyau sur laquelle l'OA est centrée :

$$\langle \chi_p^A | \vec{r} | \chi_p^A \rangle = \vec{R}_A$$

Les intégrales dipolaires monocentriques entre deux OA χ_p et χ_q sont données par l'expression suivante :

$$\langle \chi_p^A | \vec{r} | \chi_q^A \rangle = \frac{2n+1}{\sqrt{3}} \times \sqrt{2\alpha_p} \times \sqrt{2\alpha_q} \times \frac{(4\alpha_p\alpha_q)^n}{(\alpha_p + \alpha_q)^{2n+2}}$$

où n est le nombre quantique principal des deux OA, et α_p et α_q sont les exposants de Slater de χ_p et χ_q , respectivement. Dans le cas du lithium, $n = 2$ et $\alpha_{2s(\text{Li})} = \alpha_{2p(\text{Li})} = 0,70238$. Les valeurs obtenues sont en unités atomiques de longueur (Bohr).

Unités atomiques de longueur : 1 Bohr = $5,2918 \cdot 10^{-11}$ m.

Unités atomiques d'énergie: 1 Hartree = 27,21 eV.

$e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ m.

1 D = $3,3356 \cdot 10^{-30}$ C.m.

File LiH-RHF.out

Timestamp: 2011-04-03-21-53-38-0000006CAF-mac

User Info: castet, MacBook-Pro-de-Frederic-Castet.local

MNDO CALCULATION RESULTS

* AMPAC Version 9.2.1
* Presented by:

* Semichem, Inc.
* 12456 W 62nd Terrace - Suite D
* Shawnee KS 66216
* (913)268-3271
* (913)268-3445 (fax)

* MNDO - THE MNDO HAMILTONIAN TO BE USED
* TRUSTE - MINIMISE ENERGY USING TRUST REGION
* T=AUTO - AUTOMATIC DETERMINATION OF ALLOWED TIME
* VECTORS - SELECTED FINAL EIGENVECTORS TO BE PRINTED
* SINGLET - IS THE REQUIRED SPIN MULTIPLICITY

MNDO RHF SINGLET TRUSTE T=AUTO VECTORS

Title

Comment

ATOM NUMBER (I)	CHEMICAL SYMBOL	BOND LENGTH (ANGSTROMS) NA:I	BOND ANGLE (DEGREES) NB:NA:I	TWIST ANGLE (DEGREES) NC:NB:NA:I	NA	NB	NC
1	Li						
2	H	1.53000 *			1		

MOLECULAR POINT GROUP C*V SYMMETRY CRITERIA 0.10000000

SINGLET STATE CALCULATION

** REFERENCES TO PARAMETERS **

H (MNDO): M.J.S. DEWAR, W. THIEL, J. AM. CHEM. SOC., 99, 4899, (1977)

Li (MNDOC): TAKEN FROM MNDOC BY W.THIEL, QCPE NO.438, V. 2, P.63, (1982).

CARTESIAN COORDINATES

NO.	ATOM	X	Y	Z
1	Li	0.00000000	0.00000000	0.00000000
2	H	1.53000000	0.00000000	0.00000000

STANDARD DEVIATION ON ENERGY (KCAL) 0.0000005519

STANDARD DEVIATION ON GRADIENT (KCAL/A, RD, RD) 0.00006958 0.00000000 0.00000000

MNDO RHF SINGLET TRUSTE T=AUTO VECTORS

Title

Comment

GEOMETRY OPTIMISED : ENERGY MINIMISED
SCF FIELD WAS ACHIEVED

MNDO CALCULATION

VERSION 9.2.1

Apr-03-2011

FINAL HEAT OF FORMATION =	23.205876 kcal
=	97.116591 kJ
ELECTRONIC ENERGY =	-28.362939 eV
CORE-CORE REPULSION =	8.410051 eV
TOTAL ENERGY =	-19.952889 eV
GRADIENT NORM =	0.002662
RMS GRADIENT NORM =	0.002662
UNSTABLE MODE(S) =	0 (ESTIMATE)
IONIZATION POTENTIAL =	8.865101 eV
HOMO-LUMO GAP =	9.738425 eV
MOLECULAR POINT GROUP = C*V	0.100000
NO. OF FILLED LEVELS =	1 (OCC = 2)
MOLECULAR WEIGHT =	7.948
SCF CALCULATIONS =	6
COMPUTATION TIME =	0.00 SECONDS

ATOM NUMBER (I)	CHEMICAL SYMBOL	BOND LENGTH (ANGSTROMS) NA:I	BOND ANGLE (DEGREES) NB:NA:I	TWIST ANGLE (DEGREES) NC:NB:NA:I	NA	NB	NC
1	Li						
2	H	1.37615 *			1		

MOLECULAR POINT GROUP SYMMETRY CRITERIA
C*V 0.10000000

RHF EIGENVECTORS AND EIGENVALUES

ROOT NO.		1	2	3	4	5
		-8.865	0.873	2.628	2.628	5.914
		1 SI	2 SI	1 PI	1 PI	3 SI
S Li	1	0.4141	0.7858	0.0000	0.0000	-0.4594
Px Li	1	0.3307	-0.6001	0.0000	0.0000	-0.7283
Py Li	1	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000
Pz Li	1	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
S H	2	0.8480	-0.1497	0.0000	0.0000	0.5084

RHF EIGENVALUES
-8.86510 0.87332 2.62786 2.62786 5.91387

NET ATOMIC CHARGES AND DIPOLE CONTRIBUTIONS

ATOM NO.	TYPE	CHARGE	ATOM ELECTRON DENSITY
1 Li		0.4382	0.5618
2 H		-0.4382	1.4382

DIPOLE (DEBYE)	X	Y	Z	TOTAL
POINT-CHG.	-2.896	0.000	0.000	2.896
HYBRID	-2.862	0.000	0.000	2.862
SUM	-5.758	0.000	0.000	5.758

CARTESIAN COORDINATES

NO.	ATOM	X	Y	Z
1 Li		0.00000000	0.00000000	0.00000000
2 H		1.37615214	0.00000000	0.00000000

ATOMIC ORBITAL ELECTRON POPULATIONS
0.34303 0.21878 0.00000 0.00000 1.43819

ELAPSED WALL CLOCK TIME : 0.04 SECONDS
FULL COMPUTATION TIME : 0.00 SECONDS
Process Info: 0.017u 0.017s 0:00.06 33.3% 0+0k 1+8io 44pf+0w