

Structure électronique de la molécule LiH

Déterminer la structure géométrique et électronique de la molécule LiH au niveau RHF semi-empirique avec la paramétrisation MNDO.

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. En utilisant le développement LCAO de l'OM ϕ , montrer que $\vec{\mu}_0$ s'exprime la somme de deux contributions, respectivement appelés 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. 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 $\bar{\mu}_{\text{charge}}$ et $\bar{\mu}_{\text{hybrid}}$. L'approximation des charges ponctuelles est-elle raisonnable ?

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.