

Etats excités de la molécule LiH

Optimiser la géométrie de LiH au niveau MNDO, puis effectuer un calcul d'interaction de configurations à géométrie fixe en considérant uniquement les simples excitations.

1. On s'intéresse à la transition électronique la plus intense du spectre d'absorption, soit la transition de l'état fondamental vers le 6^{ème} état excité. Ecrire l'expression de la fonction d'onde Ψ_e de cet état excité comme une combinaison de deux déterminants de Slater Φ_4 et Φ_5 .

2. Ecrire l'expression des déterminants Φ_4 et Φ_5 comme le produit d'une fonction spatiale basée sur deux OM ϕ et ϕ' simplement occupées, et d'une fonction de spin. En déduire l'expression de Ψ_e .

3. Ecrire l'expression LCAO des OM ϕ et ϕ' .

4. Le moment de transition de l'état fondamental vers l'état excité considéré est donné par :

$$\vec{\mu}_{0e} = -e \langle \Psi_0 | \vec{r} | \Psi_e \rangle$$

A l'aide des résultats obtenus aux questions 11 et 12, montrer que :

$$\vec{\mu}_{0e} = -\sqrt{2} e \langle \phi | \vec{r} | \phi' \rangle$$

5. En utilisant l'expression LCAO des OM ϕ et ϕ' , montrer que le moment de transition $\vec{\mu}_{0e}$ peut s'écrire :

$$\vec{\mu}_{0e} = \sqrt{2} e \left(0,4141 \times \langle 2s_{(\text{Li})} | \vec{r} | 2p_{y(\text{Li})} \rangle + 0,3307 \times \langle 2p_{x(\text{Li})} | \vec{r} | 2p_{y(\text{Li})} \rangle \right)$$

6. Pour des raisons de symétrie, l'intégrale $\langle 2p_{x(\text{Li})} | \vec{r} | 2p_{y(\text{Li})} \rangle$ est nulle. Utiliser l'expression des intégrales dipolaires (cf. données) pour calculer la valeur numérique de $\vec{\mu}_{0e}$ en unités atomiques.

17. La force d'oscillateur entre l'état fondamental et l'état excité considéré est donnée par :

$$f_{0e} = \frac{2}{3} \Delta E |\vec{\mu}_{0e}|^2$$

où ΔE est l'énergie de transition entre les états considérés. Calculer la valeur numérique de f_{0e} en unités atomiques.

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 = $5,2918.10^{-11}$ m.

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

$e = 1,602.10^{-19}$ m.

1 D = $3,3356.10^{-30}$ C.m.