
TD de Chimie Quantique :
Etude de la structure électronique des molécules H₂O, NH₃, H₂S et PH₃

But : A partir de calculs de chimie quantique dans le modèle des OM-CLOA, étudier la structure électronique de petites molécules.

Mise en œuvre : ces calculs se feront avec le logiciel SPARTAN. Voir mode d'emploi en annexe.

1. Construire les molécules H₂O; NH₃; H₂S et PH₃.
2. Optimiser la géométrie de molécules en utilisant la méthode HF et la base STO-3G.

Calculer en particulier : (i) les orbitales moléculaires HOMO et LUMO (pour H₂O calculer toutes les OM occupées) (ii) le moment dipolaire (iii) les charges de Mulliken et (iv) les iso-surfaces de densité électronique et potentiel électrostatique.

Pour chacun des systèmes moléculaires étudiés, on précisera :

- la taille de la base d'OA (N_{AO}) et le nombre d'OM occupées (N_{occ});
- la géométrie d'équilibre, en notant les distances et les angles calculés.

Tableau 1.

	N_{AO}	N_{occ}	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	d_{X-H} (Å)	a_{H-X-H} (°)	PI_{exp} (eV)
H ₂ O							12.60
NH ₃							10.85
H ₂ S							10.48
PH ₃							9.90

Questions :

- Dessiner schématiquement les OM occupées de la molécule H₂O.
- Comparer les énergies des orbitales HOMO avec les valeurs expérimentales des potentiels d'ionisation (voir Tableau 1).
- Visualiser les distributions du potentiel électrostatique. Pour chaque molécule chercher les régions où le potentiel est positif ou négatif. Expliquer les résultats obtenus en utilisant la distribution des charges atomiques de Mulliken et électrostatiques.