

# Partie Structure électronique n° 3 : les molécules polyatomiques

Dans ce TP, on utilisera les codes Gaussian et Avogadro ou Molden.

## I. Les molécules polyatomiques

1. SF<sub>6</sub>
  - (a) Pour la molécule SF<sub>6</sub>, donner le groupe de symétrie auquel appartient la molécule.
  - (b) Construire la matrice Z des coordonnées d'équilibre de la molécule à l'aide des programmes Avogadro ou Molden.
  - (c) Optimiser les longueurs de liaison et calculer les fréquences harmoniques à l'aide des méthodes HF et B3LYP pour la base STO-3G.
  - (d) Analyser les orbitales occupées et les modes normaux de vibration.
  - (e) Comparer vos résultats aux valeurs expérimentales. Vous pourrez utiliser le site web de NIST pour ce faire.
2. Mêmes questions pour les molécules de méthane et de benzène.
3. La molécule Si(CCH)<sub>4</sub> appartient au même groupe de symétrie que la molécule CH<sub>4</sub>.
  - (a) Dessiner la molécule.
  - (b) Reproduire les résultats de l'article de J. Jensen.

## II. Optimisation d'espèces chargées et réactivité chimique :

Vous effectuerez les tâches ci-dessous à l'aide des méthodes HF et B3LYP.

1. **CH<sub>3</sub>-CH=CH-O<sup>-</sup>**  
Optimiser en STO-3G cet énolate. Repérer sur quel(s) atome(s) se trouve répartie la charge négative ?
2. **Carboxylate**  
Optimiser en 6-31G\*\* l'ion CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Constater les charges sur les atomes.  
Les deux atomes d'oxygène sont-ils équivalents (distances, charges) ?  
Repérer le site d'attaque nucléophile.
3. **Carboxylate avec contre-ion Na<sup>+</sup>**  
A partir de la géométrie optimisée 6-31G\*\* de l'ion CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, optimiser l'ensemble (Na<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>) en 6-31G\*\*.

Où se trouve finalement le contre-cation ?  
Quelle est la distance oxygène-sodium dans cette structure ?  
Observer la répartition de la charge négative et de la charge positive.

4. **LiAlH<sub>4</sub>**

Optimiser en STO-3G l'ensemble LiAlH<sub>4</sub>.  
Observer la répartition des charges obtenues.  
A partir de cette géométrie optimisée, reprendre l'optimisation en base plus étendue 6-31+G\* et constater l'impact du choix de la base sur le calcul des charges.

5. **Cu(CN)<sub>3</sub><sup>2-</sup>**

Optimiser ce complexe au niveau 3-21G. Rappel pour déterminer la multiplicité de spin : dans ce complexe trigonal, le cuivre possède la configuration 3d<sup>10</sup>.

**III. Répondre également aux questions suivantes :**

**Il faudra avoir parcouru le poly de cours jusqu'au bout.**

1. Qu'est ce que la corrélation électronique et pourquoi manque-t-elle dans la méthode Hartree-Fock ? Citez deux méthodes permettant de la retrouver au moins partiellement.
2. Qu'est-ce qu'un déterminant de Slater et en quoi consiste l'interaction de configuration ?
3. Pourquoi les approches variationnelles sont-elles préférables aux approches perturbatives ?
4. Quelle est l'origine du terme d'échange ? En quoi est-il important dans les calculs de structure électronique ? Vous pourrez illustrer votre réponse d'exemples issus du cours.