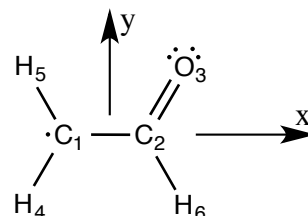


I. Structure électronique du radical $\bullet\text{CH}_2\text{-CH=O}$

On donne pages 3 et 4 les orbitales moléculaires et la matrice densité du radical $\bullet\text{CH}_2\text{-CH=O}$ obtenues à l'issue d'un calcul semi-empirique de valence. La molécule est dans le plan xOy, comme schématisé ci-contre dans la représentation de Lewis.

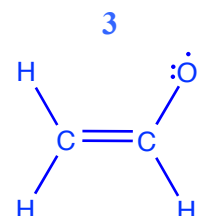
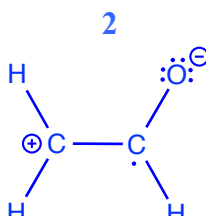
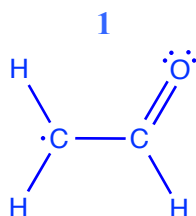


Structure électronique de l'état fondamental

1) La fonction d'onde de l'état fondamental de ce radical peut s'écrire comme la combinaison linéaire de trois formes mésomères ϕ_1 , ϕ_2 et ϕ_3 , différant par la position de l'électron célibataire sur les atomes C_1 , C_2 et O , respectivement.

$$\Psi_g = C_1\phi_1 + C_2\phi_2 + C_3\phi_3$$

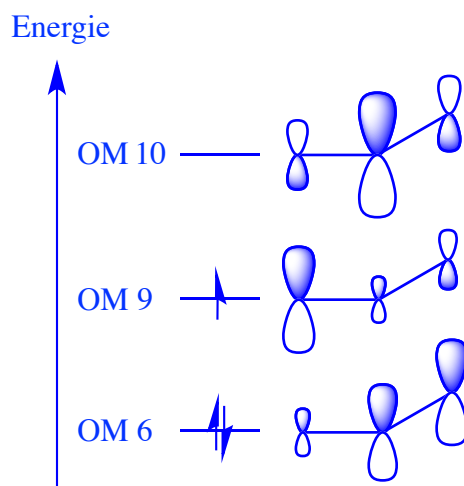
En utilisant le formalisme de Lewis, schématiser ces trois formes mésomères en faisant apparaître des charges formelles le cas échéant.



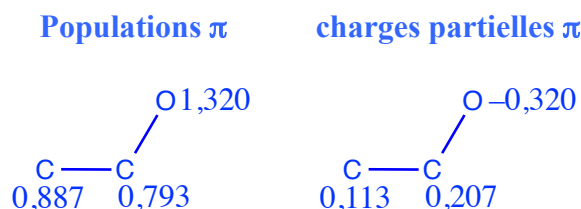
2) Donner le nombre d'électrons de valence et le nombre d'électrons π de cette molécule.

17 électrons de valence, 3 électrons π .

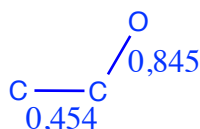
3) Reporter sur un diagramme l'occupation des OM π . Schématiser qualitativement ces OM à partir des contributions des différentes OA en indiquant le caractère (liant, anti-liant ou non liant) des différentes interactions.



4) A partir des éléments de la matrice densité, calculer les populations électroniques et les charges partielles π sur les atomes C₁, C₂ et O. Reporter les résultats sur un schéma.



5) Calculer les indices de liaison π pour les liaisons C-C et C-O. D'après ce résultat, quelle forme mésomère apparaît comme majoritaire ?



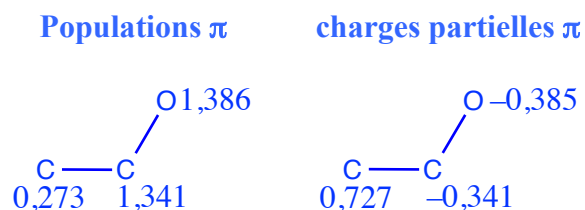
L'indice de la liaison π entre C₂ et O est élevé : la forme mésomère **1** est donc majoritaire.

6) La délocalisation de l'électron célibataire sur la molécule peut être quantifiée en considérant l'orbitale simplement occupée (SOMO). A partir des coefficients LCAO, écrire l'expression de la SOMO en fonction des OA. En déduire les coefficients C₁, C₂ et C₃ dans l'expression de Ψ_g , et le poids relatif (en pourcentage) des trois formes mésomères.

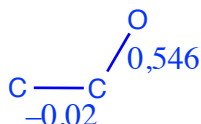
$$\begin{aligned}
 C_1 &= 0,8833 \rightarrow 78,0 \% \\
 C_2 &= 0,1921 \rightarrow 3,7 \% \\
 C_3 &= 0,4276 \rightarrow 18,3 \%
 \end{aligned}$$

Structure électronique du premier état excité

7) L'excitation optique de ce radical provoque la transition de l'électron célibataire de la SOMO vers l'OM π vacante (notée π^*). En utilisant les coefficients LCAO, calculer les populations atomiques et les charges partielles π sur les atomes C₁, C₂ et O dans l'état excité.



8) Calculer les indices de liaison π pour les liaisons C-C et C-O. Comparer ces résultats aux indices de liaison calculés pour l'état fondamental. L'excitation provoque-t-elle un enrichissement ou un appauvrissement de la densité électronique sur la liaison C-C ? sur la liaison C-O ?



Les indices des liaisons π C-C et C-O diminuent par rapport à l'état fondamental. L'excitation provoque donc un appauvrissement de la densité électronique sur les deux liaisons.

9) D'après les résultats des questions 7) et 8), quelle forme mésomère devrait voir son poids augmenter par rapport à l'état fondamental ?

Q8 : le transfert de charge est beaucoup plus marqué que dans l'état fondamental ($\delta_{C1} = +0.727$, $\delta_O = -0.385$ contre ($\delta_{C1} = +0.113$, $\delta_O = -0.320$).

Q9 : appauvrissement de la densité électronique sur les deux liaisons.

La forme mésomère 2, faisant apparaître un transfert de charge et aucune liaison double devrait donc voir son poids augmenter par rapport à l'état fondamental.

10) A partir des coefficients LCAO, écrire l'expression de l'OM π^* en fonction des OA. En déduire les coefficients C_1 , C_2 et C_3 dans l'expression de la fonction d'onde de l'état excité, et le poids relatif (en pourcentage) des trois formes mésomères.

$$\begin{aligned}
 C_1 &= -0,4078 \rightarrow 16,6 \% \\
 C_2 &= 0,7648 \rightarrow 58,5 \% \\
 C_3 &= -0,4988 \rightarrow 24,9 \%
 \end{aligned}$$

II. Structure électronique de LiH

On donne ci-dessous l'expression de l'OM de valence occupée de la molécule LiH déterminée au niveau semi-empirique PM6 :

$$\psi_1 = 0,4943 \times 2s_{Li} + 0,1380 \times 2p_{Li} + 0,8583 \times 1s_H$$

1) L'OM ψ_1 peut également s'écrire comme la combinaison d'une orbitale hybride sp_{Li} centrée sur Li et de l'OA $1s$ de H :

$$\psi_1 = C_A sp_{Li} + C_B 1s_H$$

En utilisant les coefficients LCAO et la propriété de normalisation de ψ_1 , déterminer la valeur des coefficients C_A et C_B .

$$C_A = 0,8583 ; C_B = 0,513$$

2) En déduire l'expression de l'OA sp_{Li} en fonction des OA 2s et 2p de Li.

$$sp_{Li} = 0,963 \times 2s_{Li} + 0,269 \times 2p_{Li}$$

3) L'équation de Fock permettant de déterminer l'énergie ε de l'OM ψ_1 peut s'écrire sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} \\ F_{21} & F_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix}$$

où :

$$F_{11} = \int sp_{Li}^*(v) \hat{F}(v) sp_{Li}(v) dV_v ;$$

$$F_{22} = \int 1s_H^*(v) \hat{F}(v) 1s_H(v) dV_v ;$$

$$F_{12} = F_{21} = \int sp_{Li}^*(v) \hat{F}(v) 1s_H(v) dV_v ;$$

Déterminer l'énergie de ψ_1 en fonction des éléments de la matrice de Fock F_{11} , F_{22} et F_{12} .

Ce système admet des solutions non triviales si :

$$\begin{vmatrix} F_{11} - \varepsilon & F_{12} \\ F_{12} & F_{22} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad \text{soit :} \quad \varepsilon^2 - (F_{11} + F_{22})\varepsilon + F_{11}F_{22} - F_{12}^2 = 0$$

$$\text{On a donc : } \varepsilon_1 = \frac{F_{11} + F_{22} - \sqrt{(F_{11} - F_{22})^2 + 4F_{12}^2}}{2}$$

4) On donne ci-dessous (en eV) les éléments F_{pq} de la matrice de Fock dans la base des OA. Développer des termes F_{11} , F_{22} et F_{12} en fonction des éléments F_{pq} , et calculer leur valeur numérique.

$$F_{11} = 0,963^2 \int 2s_{Li}^*(v) \hat{F}(v) 2s_{Li}(v) dV_v + 0,269^2 \int 2p_{Li}^*(v) \hat{F}(v) 2p_{Li}(v) dV_v$$

$$+ 2 \times 0,963 \times 0,269 \int 2s_{Li}^*(v) \hat{F}(v) 2p_{Li}(v) dV_v$$

$$= 3,023 \text{ eV}$$

$$F_{22} = \int 1s_H^*(v) \hat{F}(v) 1s_H(v) dV_v = -4,305 \text{ eV}$$

$$F_{12} = 0,963 \int 2s_{Li}^*(v) \hat{F}(v) 1s_H(v) dV_v + 0,269 \int 2p_{Li}^*(v) \hat{F}(v) 1s_H(v) dV_v = -6,821 \text{ eV}$$

RHF FOCK MATRIX						
	1 Li S	1 Li Px	1 Li Py	1 Li Pz	2 H S	
1 Li S	2.706827					
1 Li Px	-0.547042	10.992033				
1 Li Py	0.000000	0.000000	10.859763			
1 Li Pz	0.000000	0.000000	0.000000	10.859763		
2 H S	-6.298674	-2.800749	0.000000	0.000000	-4.305070	

5) En déduire l'énergie de l'OM ψ_1 .

$$\varepsilon = -8,383 \text{ eV}$$

6) D'après le théorème de Koopmans, quel sens physique peut-on donner à cette énergie ?

Dans le théorème de Koopmans, la valeur absolue de l'énergie d'une OM est identifiable à l'énergie d'ionisation de la molécule.

Données de l'exercice 1

RHF EIGENVECTORS AND EIGENVALUES

ROOT NO.		1	2	3	4	5	6	7	8
		-38.899	-30.411	-22.000	-17.267	-15.968	-14.461	-13.871	-10.801
	1 A'		2 A'	3 A'	4 A'	5 A'	1 A''	6 A'	7 A'
1 C	S	0.2021	0.6670	-0.3791	0.0446	-0.0691	0.0000	0.0067	0.1272
1 C	Px	0.1010	0.1012	0.2803	-0.1981	0.4806	0.0000	0.0314	0.3486
1 C	Py	0.0225	-0.0258	-0.0501	-0.3584	-0.1461	0.0000	0.6020	-0.0247
1 C	Pz	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.2312	0.0000	0.0000
2 C	S	0.5054	0.3429	0.4912	-0.0228	0.0553	0.0000	0.0373	-0.0367
2 C	Px	0.0974	-0.2979	0.1702	0.2221	-0.4851	0.0000	0.0033	-0.1834
2 C	Py	0.2147	-0.1498	-0.1678	-0.4894	-0.1860	0.0000	-0.2697	0.1630
2 C	Pz	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.6150	0.0000	0.0000
3 O	S	0.7431	-0.4185	-0.3595	0.2037	0.2241	0.0000	0.0884	-0.0007
3 O	Px	-0.1422	-0.0574	-0.0694	0.5259	-0.0213	0.0000	0.3331	0.6481
3 O	Py	-0.2059	-0.0027	-0.3190	0.0632	0.5570	0.0000	0.1405	-0.4583
3 O	Pz	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.7539	0.0000	0.0000
4 H	S	0.0519	0.2542	-0.2273	0.3044	-0.1311	0.0000	-0.4495	-0.0777
5 H	S	0.0663	0.2316	-0.2741	-0.1133	-0.3030	0.0000	0.4196	-0.1320
6 H	S	0.1250	0.1370	0.3380	0.3367	-0.0003	0.0000	0.2141	-0.3829
ROOT NO.		9	10	11	12	13	14	15	
		-5.626	1.416	3.207	3.771	4.168	4.511	6.393	
	2 A''		3 A''	8 A'	9 A'	10 A'	11 A'	12 A'	
1 C	S	0.0000	0.0000	0.4103	-0.2951	-0.1993	0.2232	0.0505	
1 C	Px	0.0000	0.0000	0.2063	0.0225	0.6251	0.2660	0.0603	
1 C	Py	0.0000	0.0000	0.0725	0.5030	-0.1888	0.3976	-0.1776	
1 C	Pz	0.8833	-0.4078	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	
2 C	S	0.0000	0.0000	-0.5027	0.0147	-0.2656	0.0473	0.2320	
2 C	Px	0.0000	0.0000	0.1150	-0.2517	0.2017	0.5556	0.3586	
2 C	Py	0.0000	0.0000	0.1985	0.2655	-0.0445	-0.2636	0.5904	
2 C	Pz	0.1921	0.7648	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	
3 O	S	0.0000	0.0000	0.0240	-0.0316	0.0215	-0.0272	-0.2028	
3 O	Px	0.0000	0.0000	-0.0951	0.1606	-0.1011	-0.0874	0.3330	
3 O	Py	0.0000	0.0000	-0.1322	0.0278	-0.0647	0.1768	0.5081	
3 O	Pz	-0.4276	-0.4988	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	

4	H	S	0.0000	0.0000	-0.1983	0.6268	0.2731	0.2204	-0.0881
5	H	S	0.0000	0.0000	-0.3325	-0.1520	0.5700	-0.3236	0.0741
6	H	S	0.0000	0.0000	0.5491	0.2860	0.0794	-0.3848	0.0888

Elements de la matrice densité :

$$D_{pq} = \sum_i n_i C_{pi} C_{qi}$$

TOTAL DENSITY MATRIX

		1 C S	1 C Px	1 C Py	1 C Pz	2 C S	2 C Px
1 C	S	1.304935					
1 C	Px	-0.031745	0.983504				
1 C	Py	0.002603	-0.006628	1.032925			
1 C	Pz	0.000000	0.000000	-0.000001	0.887169		
2 C	S	0.270798	0.485677	0.002647	0.000000	1.241021	
2 C	Px	-0.446796	-0.627158	-0.001750	0.000000	0.011256	0.890942
2 C	Py	0.034087	0.030781	0.106582	0.000001	-0.080901	-0.024582
2 C	Pz	0.000000	0.000000	0.000002	0.454083	0.000000	0.000000
3 O	S	0.002909	0.003621	-0.013973	0.000000	0.133101	0.145623
3 O	Px	0.137922	0.164653	0.001778	0.000000	-0.300241	0.001759
3 O	Py	-0.031128	-0.021224	0.006626	0.000000	-0.420530	-0.490358
3 O	Pz	0.000000	0.000000	0.000000	-0.029091	0.000000	0.000000
4 H	S	0.551990	-0.394484	-0.705239	0.000006	-0.052640	0.069181
5 H	S	0.547305	-0.405429	0.699922	-0.000006	-0.030797	0.076448
6 H	S	-0.087435	-0.144754	0.000074	-0.000001	0.581025	0.349468
		2 C Py	2 C Pz	3 O S	3 O Px	3 O Py	3 O Pz
2 C	Py	0.940171					
2 C	Pz	0.000000	0.793309				
3 O	S	0.234293	0.000000	1.912190			
3 O	Px	-0.495790	0.000000	0.149355	1.672856		
3 O	Py	-0.474782	0.000000	0.226585	-0.354632	1.376310	
3 O	Pz	0.000000	0.845097	0.000000	0.000000	0.000000	1.319522
4 H	S	-0.009650	0.000000	0.013632	-0.086708	-0.040430	-0.000001
5 H	S	0.005284	0.000000	-0.005715	-0.005127	0.033371	0.000001
6 H	S	-0.670494	0.000000	0.003411	-0.097765	0.185363	0.000000
		4 H S	5 H S	6 H S			
4 H	S	0.873819					
5 H	S	-0.097036	0.862502				
6 H	S	0.001082	0.099390	0.908826			