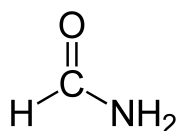


Structure électronique de la molécule de formamide

A. Modèle à deux états

La structure électronique de la molécule de formamide, schématisée ci-dessous, a été déterminée au niveau RHF semi-empirique avec la paramétrisation AM1. Les orbitales moléculaires et la matrice densité sont données pages 3 et 4.



- 1) En utilisant le formalisme de Lewis, schématiser les deux formes mésomères de la molécule, dont une fait intervenir des charges formelles (forme « zwitterionique »).
- 2) Les formes mésomères neutre et zwitterionique du formamide sont respectivement décrites par les fonctions ϕ_N et ϕ_Z , d'énergie E_N et E_Z . Les fonctions d'onde Ψ_g et Ψ_e décrivant l'état fondamental et excité de la molécule peuvent s'écrire comme une combinaison linéaire de ϕ_N et ϕ_Z :

$$\Psi_g = C_N \phi_N + C_Z \phi_Z$$

$$\Psi_e = C'_N \phi_N + C'_Z \phi_Z$$

En considérant $E_N = 0$ et $E_Z = \alpha > 0$, schématiser sur un diagramme énergétique le couplage des fonctions ϕ_N et ϕ_Z donnant lieu à la formation des états électroniques Ψ_g et Ψ_e .

- 3) En posant $\beta = \int \phi_N \hat{H} \phi_Z dV$, écrire la matrice représentative de l'opérateur hamiltonien dans la base des fonctions ϕ_N et ϕ_Z en fonction de α et β .
- 4) Exprimer les énergies ϵ_g et ϵ_e des états électroniques Ψ_g et Ψ_e en fonction de α et β . En déduire l'énergie d'excitation $\Delta E = \epsilon_e - \epsilon_g$.
- 5) En utilisant la propriété de normalisation de Ψ_g et en considérant que les fonctions ϕ_N et ϕ_Z sont orthogonales, démontrer que Ψ_g peut s'écrire :

$$\Psi_g = \sqrt{1-\rho} \phi_N + \sqrt{\rho} \phi_Z$$

Quel sens physique peut-on associer au paramètre ρ ?

6) En utilisant la propriété d'orthogonalité entre Ψ_g et Ψ_e , établir l'expression de Ψ_e en fonction de ρ .

B. Analyse de la structure électronique de l'état fondamental

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

8) En utilisant le tableau des coefficients LCAO, identifier l'OM la plus haute occupée (HOMO) et la plus basse vacante (LUMO). Quelle est la symétrie de ces OM ?

9) Schématiser les deux OM frontières (HOMO et LUMO).

10) A partir des éléments de la matrice densité, calculer les populations atomiques et les charges partielles π sur les atomes C, N et O. Reporter les résultats sur un schéma.

11) Calculer de la même façon les populations atomiques et les charges partielles σ sur les atomes C, N et O. En déduire le type d'effet inductif (I) et mésomère (M) du groupe amine.

12) Calculer l'indice de liaison π pour les liaisons C-O et C-N. Les schémas de Lewis de la molécule sont-ils cohérents avec ces résultats ?

13) Evaluer le paramètre ρ à partir de la charge partielle π portée par le groupe amine. En déduire le poids de la forme zwitterionique dans la fonction d'onde de l'état fondamental et celle de l'état excité.

C. Analyse de la structure électronique de l'état excité

On considère une transition électronique dans laquelle un électron de la HOMO est excité vers la LUMO.

14) A partir de la forme des OM frontières (question 9), peut-on prévoir le sens du transfert de charge entre les groupes amine et aldéhyde lors de l'excitation HOMO $\rightarrow$ LUMO ?

15) En utilisant les coefficients LCAO, calculer les populations atomiques et les charges partielles π sur les atomes C, N et O dans l'état excité.

16) Ce résultat est-il cohérent avec les résultats estimés question 13 à l'aide du modèle à deux états ?

RHF EIGENVECTORS AND EIGENVALUES

ROOT NO.		1	2	3	4	5	6	7	8
		-38.856	-34.228	-23.444	-18.812	-17.304	-14.810	-14.790	-10.940
		1 A'	2 A'	3 A'	4 A'	5 A'	6 A'	1 A''	7 A'
1 C	S	0.5347	0.0879	0.5581	0.0117	0.0927	0.0150	-0.0001	0.0771
1 C	Px	0.1624	-0.3104	-0.1679	0.1722	0.3086	-0.4028	0.0027	-0.0935
1 C	Py	0.0850	0.1726	-0.1090	0.3927	-0.3950	-0.2424	0.0016	-0.1180
1 C	Pz	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0041	0.6096	0.0000
2 O	S	0.6408	-0.5180	-0.3747	-0.1405	-0.2705	0.2138	-0.0014	0.0086
2 O	Px	-0.2312	0.0808	-0.2313	-0.1604	-0.3962	0.5017	-0.0034	0.0786
2 O	Py	0.0150	0.0358	-0.0490	0.2563	-0.2668	-0.2597	0.0017	0.8551
2 O	Pz	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0043	0.6431	0.0001
3 N	S	0.3951	0.6903	-0.2710	-0.0109	-0.0082	0.0111	-0.0001	-0.1483
3 N	Px	0.0736	-0.0103	0.1456	0.6203	-0.0271	0.3494	-0.0024	-0.1316
3 N	Py	-0.0790	-0.0439	-0.3856	0.0947	0.5457	0.1658	-0.0011	0.2433
3 N	Pz	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0032	0.4635	-0.0001
4 H	S	0.1331	0.0433	0.3376	-0.2506	0.1564	0.3295	-0.0022	0.3333
5 H	S	0.1313	0.2188	-0.2526	0.2411	0.3393	0.2615	-0.0018	0.1333
6 H	S	0.1161	0.2483	-0.1760	-0.4360	0.0227	-0.2951	0.0020	0.0813
ROOT NO.		9	10	11	12	13	14	15	
		-10.667	1.568	2.413	3.707	5.407	6.053	7.041	
		2 A''	3 A''	8 A'	9 A'	10 A'	11 A'	12 A'	
1 C	S	0.0000	0.0000	-0.4112	-0.2627	-0.2670	0.1963	0.1791	
1 C	Px	0.0000	0.0000	0.2178	0.1308	-0.2247	-0.1720	0.6392	
1 C	Py	0.0000	0.0000	-0.1497	0.5176	-0.0500	0.5244	0.0172	
1 C	Pz	-0.0297	0.7921	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	
2 O	S	0.0000	0.0000	0.0195	0.0031	0.0971	0.0087	-0.1791	
2 O	Px	0.0000	0.0000	-0.1612	-0.0552	-0.3574	-0.0092	0.5376	
2 O	Py	0.0001	0.0000	0.0937	-0.1775	0.0112	-0.1417	-0.0079	
2 O	Pz	-0.5658	-0.5161	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	
3 N	S	0.0000	0.0000	0.4591	-0.2350	-0.0708	-0.0182	0.0177	
3 N	Px	-0.0001	0.0000	0.0317	0.1749	-0.3091	-0.5167	-0.2328	
3 N	Py	0.0000	0.0000	-0.0687	-0.0342	-0.4579	0.3982	-0.2749	
3 N	Pz	0.8240	-0.3258	-0.0001	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	
4 H	S	0.0000	0.0000	0.4276	0.5959	0.0403	0.1017	0.0982	
5 H	S	0.0000	0.0000	-0.4051	0.1161	0.5971	-0.1017	0.2589	
6 H	S	0.0000	0.0001	-0.4030	0.3948	-0.2646	-0.4360	-0.1766	

TOTAL DENSITY MATRIX

		1 C S	1 C Px	1 C Py	1 C Pz	2 O S	2 O Px
1 C S		1.240093					
1 C Px		-0.033540	0.893659				
1 C Py		-0.089907	0.065829	0.863722			
1 C Pz		-0.000004	0.000004	-0.000005	0.745006		
2 O S		0.130216	0.266218	0.009361	0.000000	1.916096	
2 O Px		-0.541336	-0.766349	-0.035694	-0.000005	0.268699	1.108283
2 O Py		0.048258	-0.027968	0.361863	0.000012	-0.005100	0.024550
2 O Pz		0.000000	0.000001	0.000010	0.817628	-0.000001	0.000005
3 N S		0.217105	-0.199223	0.392124	0.000014	0.003982	0.052141
3 N Px		0.239109	-0.078625	0.347393	-0.000028	-0.016737	0.049399
3 N Py		-0.376836	0.321458	-0.439129	0.000001	-0.013567	-0.050321
3 N Pz		-0.000010	0.000003	-0.000013	0.516200	0.000002	-0.000012
4 H S		0.611153	-0.414585	-0.594809	0.000008	0.005206	0.128745
5 H S		-0.006113	0.048481	-0.084067	-0.000003	-0.006372	0.028698
6 H S		-0.030971	0.029158	-0.092534	-0.000014	0.008917	-0.093667
		2 O Py	2 O Pz	3 N S	3 N Px	3 N Py	3 N Pz
2 O Py		1.878874					
2 O Pz		-0.000010	1.467316				
3 N S		-0.172721	-0.000014	1.456771			
3 N Px		-0.087049	0.000025	-0.001216	1.103233		
3 N Py		0.119524	-0.000001	0.006378	0.016736	1.100674	
3 N Pz		0.000007	-0.336304	0.000047	-0.000057	-0.000007	1.787678
4 H S		0.160903	0.000001	-0.106666	-0.059885	0.109409	0.000003
5 H S		0.079006	0.000004	0.498232	0.369706	0.722477	-0.000012
6 H S		0.095227	0.000020	0.508481	-0.808986	-0.020564	-0.000108
		4 H S	5 H S	6 H S			
4 H S		0.880913					
5 H S		0.129805	0.776827				
6 H S		0.018866	-0.099460	0.780854			

Donnée : les éléments de la matrice densité ont pour expression

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

où n_i est le nombre d'occupation de l'OM i et C_{pi} le poids de l'OA p dans l'OM i .