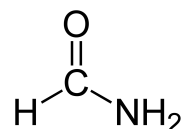


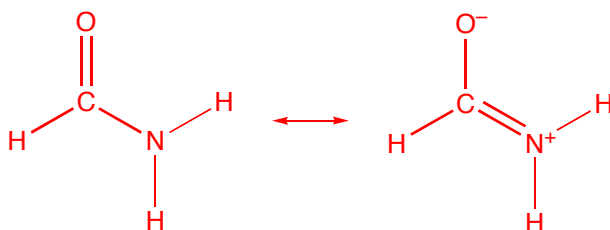
Structure électronique de la molécule de formamide

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.



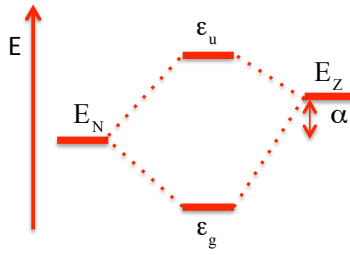
1) En utilisant le formalisme de Lewis, schématiser les deux formes mésomères de la molécule, dont une fait intervenir des charges formelles (forme « zwitterionique »).



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 :

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

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 .

$$H = \begin{pmatrix} 0 & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

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 $\Delta E = \epsilon_e - \epsilon_g$ en fonction de α et β .

$$\begin{vmatrix} -\epsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

$$\Rightarrow \epsilon^2 - \alpha\epsilon - \beta^2 = 0$$

$$\epsilon_g = \frac{\alpha - \sqrt{\alpha^2 + 4\beta^2}}{2}; \quad \epsilon_u = \frac{\alpha + \sqrt{\alpha^2 + 4\beta^2}}{2}$$

$$\Delta\epsilon = \epsilon_u - \epsilon_g = \sqrt{\alpha^2 + 4\beta^2}$$

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 ?

$$C_N^2 + C_Z^2 = 1$$

$$\Rightarrow C_N^2 = 1 - \rho; \quad C_Z^2 = \rho$$

Le paramètre ρ quantifie le transfert de charge du donneur vers l'accepteur dans l'état fondamental.

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

$$\Psi_e = \sqrt{\rho} \phi_N - \sqrt{1-\rho} \phi_Z$$

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.

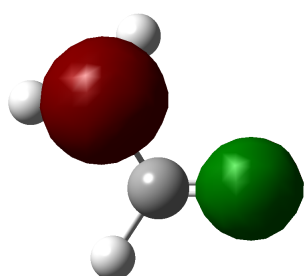
18 électrons de valence, 4 électrons π .

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 ?

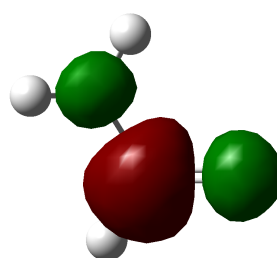
HOMO = OM 9, LUMO = OM 10

Les deux OM sont de symétrie π .

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



HOMO



LUMO

10) En utilisant 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.

population π de C = 0.745005

charge π = 0,254995

population π de O = 1.467316

charge π = -0,467316

population π de N = 1.787680

charge π = 0,21232

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.

population σ de C = 2,997477

charge σ = 0,002523

population σ de O = 4,903254

charge σ = 0,096746

population σ de N = 3,660677

charge σ = -0,660677

NH₂ = Effet (-I ; +M)

12) Calculer l'indice de liaison π pour les liaisons C-O et C-N. Le schéma de Lewis de la molécule est-il cohérent avec ces résultats ?

Indice de liaison π de C-O = 0.817628

Indice de liaison π de C-N = 0.516199

On retrouve bien le caractère partiellement double de la liaison C-N, ce qui illustre le poids de la forme Z dans la fonction d'onde de l'état fondamental.

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 de l'état excité.

$$\rho = |\text{charge } \pi \text{ de N}| = 0,21232$$

$$\text{état fondamental : } \Psi_g = 0,8875 \phi_N + 0,4608 \phi_Z \quad \text{poids de la forme Z} = 21,2 \%$$

$$\text{état excité : } \Psi_e = 0,4608 \phi_N - 0,8875 \phi_Z \quad \text{poids de la forme Z} = 78,8 \%$$

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), indiquer le sens du transfert de charge entre les groupes amine et aldéhyde lors de l'excitation HOMO $\rightarrow$ LUMO. Que peut-on dire quant au poids de la forme zwitterionique dans l'état excité ?

La promotion d'un électron de la HOMO vers la LUMO appauvrit la densité électronique sur l'amine et augmente donc le poids de la forme Z.

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

$$\text{population } \pi \text{ de C} = 1,37152882 \quad \text{charge } \pi = -0,37152882$$

$$\text{population } \pi \text{ de O} = 1,41364407 \quad \text{charge } \pi = -0,41364407$$

$$\text{population } \pi \text{ de N} = 1,21478614 \quad \text{charge } \pi = 0,78521386$$

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

$\rho = |\text{charge } \pi \text{ de N}| = 0,78521386$, ce qui correspond bien au poids de la forme Z dans l'état excité estimée 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	

NET ATOMIC CHARGES AND DIPOLE CONTRIBUTIONS

ATOM	CHARGE	ATOM ELECTRON DENSITY		
1 C	0.2575	3.7425		
2 O	-0.3706	6.3706		
3 N	-0.4484	5.4484		
4 H	0.1191	0.8809		
5 H	0.2232	0.7768		
6 H	0.2191	0.7809		
DIPOLE (DEBYE)	X	Y	Z	TOTAL
POINT-CHG.	-3.089	0.360	0.000	3.110
HYBRID	-0.537	0.369	0.000	0.651
SUM	-3.626	0.728	0.000	3.698

Eléments 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 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			