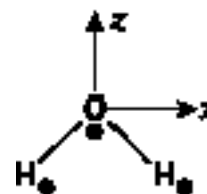


VIII. Modèles semi-empiriques de valence

VIII.1. Orbitales moléculaires de H₂O

On donne ci-dessous les 6 OM de la molécule d'eau obtenues à l'issue d'un calcul SCF/AM1 dans lequel la molécule est dans le plan xOz (voir schéma).

OM NO.		1	2	3	4	5	6
ENERGIE		-36.424	-18.200	-14.953	-12.464	4.418	6.191
SYMETRIE		1 A1	1 B2	2 A1	1 B1	3 A1	2 B2
s O	1	.8955	.0000	-.3599	.0000	-.2620	.0000
Px O	1	.0000	.7702	.0001	.0000	-.0001	-.6378
Py O	1	.0000	.0000	.0000	1.0000	.0000	.0000
Pz O	1	-.1535	.0001	-.8020	.0000	.5772	-.0001
s H	2	.2955	-.4510	.3371	.0000	.5469	-.5446
s H	3	.2955	.4510	.3371	.0000	.5469	.5446



- 1) Décompter le nombre d'électrons de valence de la molécule H₂O. Identifier la HO et la BV.
- 2) Schématiser qualitativement les 6 OM à partir des contributions des différentes OA.
- 3) Calculer la population électronique et la charge partielle des différents atomes.

VIII.2. Invariance orbitale : Orbitales moléculaires localisées de H₂O

La fonction d'onde Hartree-Fock qui décrit l'ensemble des électrons de la molécule est un déterminant de Slater unique. Dans ce cas, elle vérifie une propriété d'invariance vis à vis du mélange des OM doublement occupées. Ceci signifie qu'il existe une infinité de représentations orbitales qui conduisent à la même fonction d'onde. On peut se servir de cette propriété remarquable pour remplacer les OM obtenues à l'issue de la diagonalisation de la matrice de Fock (les OM dites « canoniques », données dans l'exercice III.1) par des combinaisons judicieuses dans lesquelles l'extension spatiale de chaque OM est fortement limitée (les OM dites « localisées », OML). Ces nouvelles OM prennent la forme d'OM de liaison (en se développant essentiellement sur les OA de deux atomes adjacents) ou d'OM de paires libres (en se développant sur les orbitales d'un atome unique). L'orientation de la molécule est la même que dans l'exercice III.1.

LOCALISED CLOSED MOS					
ROOT NO.		1	2	3	4
		-27.095	-21.241	-21.241	-12.464
s O	1	-.9106	.2260	.2260	.0000
Px O	1	-.0001	-.5445	.5447	.0000
Py O	1	.0000	.0000	.0000	1.0000
Pz O	1	-.4133	-.4981	-.4979	.0000
s H	2	.0000	.6359	-.0020	.0000
s H	3	.0000	-.0020	.6359	.0000

LOCALISED VACANT MOS			
ROOT NO.		5	6
		5.305	5.305
s O	1	.1852	.1852
Px O	1	-.4509	.4511
Py O	1	.0000	.0000
Pz O	1	-.4082	-.4081
s H	2	-.7718	.0016
s H	3	-.0016	-.7718

- 1) Identifier les paires libres σ et π portées par l'oxygène.
- 2) Identifier les OML σ liantes et antiliantes des liaisons O-H.
- 3) Vérifier que la densité électronique reste invariante, c'est-à-dire que les éléments de la matrice densité **D** déterminés à partir des OM canoniques ou des OM localisées sont identiques. On vérifiera pour un terme diagonal (par exemple $p=2s_O$ et $q=2s_O$) et pour un terme extra-diagonal (par exemple $p=2p_{xO}$ et $q=1s_{H2}$).

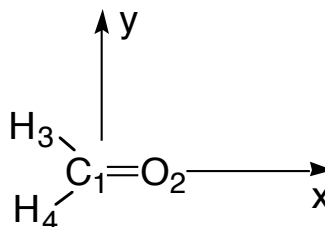
Rappel : les éléments de la matrice **D** sont donnés par : $D_{pq} = \sum_i n_i C_{pi} C_{qi}$

VIII.3. Orbitales moléculaires SCF/AM1 de H₂CO

On donne ci-dessous les OM canoniques de la molécule de formaldéhyde obtenues à l'issue d'un calcul SCF/AM1 dans lequel la molécule est dans le plan xOy (voir schéma).

OM NO.		1	2	3	4	5	6	7	8
		-39.063	-25.061	-17.138	-16.259	-14.544	-10.783	.793	3.166
s C	1	.4675	.6483	.0000	-.0439	.0000	.0000	.0000	-.5514
Px C	1	.2720	-.2296	.0000	.5727	.0000	.0000	.0000	.2160
Py C	1	.0000	.0000	.6306	.0000	.0000	-.2959	.0000	.0000
Pz C	1	.0000	.0000	.0000	.0000	.5918	.0000	.8061	.0000
s O	2	.7853	-.4856	.0000	-.3197	.0000	.0000	.0000	.0307
Px O	2	-.2552	-.2526	.0000	-.6700	.0000	.0000	.0000	-.1960
Py O	2	.0000	.0000	.6013	.0000	.0000	.7708	.0000	.0000
Pz O	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.8061	.0000	-.5918	.0000
s H	3	.1131	.3372	.3470	-.2439	.0000	-.3990	.0000	.5522
s H	4	.1131	.3372	-.3470	-.2439	.0000	.3990	.0000	.5522

OM NO.		9	10
		3.997	6.066
s C	1	.0000	.2350
Px C	1	.0000	.7062
Py C	1	.7175	.0000
Pz C	1	.0000	.0000
s O	2	.0000	-.2104
Px O	2	.0000	.6195
Py O	2	-.2107	.0000
Pz O	2	.0000	.0000
s H	3	-.4695	.0950
s H	4	.4695	.0950



- 1) Décompter le nombre d'électrons de valence de la molécule H₂CO. Identifier la HO et la BV.
- 2) Identifier les OM de symétrie σ et π .
- 3) Schématiser qualitativement les OM n°1, 5 et 6 à partir des contributions des différentes OA.
- 4) Calculer la population électronique et la charge partielle des différents atomes.
- 5) Calculer la population électronique et la charge partielle portées par les OA $2p_z$ de C et O.
- 6) En déduire la charge partielle portée par les OM σ de C et O.
- 7) Schématiser sur un diagramme la formation des OM π à partir du couplage des OA $2p_z$ de C et O. Donner une analyse qualitative du transfert de la charge π entre les deux atomes.
- 8) Calculer l'indice de la liaison π entre C et O.

VIII.4. Invariance orbitale : Orbitales moléculaires localisées (OML) de H₂CO

On donne ci-dessous les OML de la molécule de formaldéhyde obtenues à l'issue d'un calcul SCF/AM1. La molécule est orientée comme dans l'exercice III.3.

LOCALISED CLOSED MOS

No COMPOSITION OF LMOS (MAIN PERCENT)

1	O	2	99.9			
2	O	2	53.2	C	1	46.4
3	C	1	54.7	H	3	44.8
4	C	1	54.7	H	4	44.8
5	O	2	65.0	C	1	35.0
6	O	2	95.6			

ROOT NO.		1	2	3	4	5	6
		-28.997	-27.019	-19.581	-19.581	-14.544	-13.127
s	C	1	.0153	.3910	-.4938	-.4938	.0000
Px	C	1	-.0122	.5576	.2680	.2680	.0000
Py	C	1	.0000	.0000	-.4813	.4813	.0000
Pz	C	1	.0000	.0000	.0000	.0000	-.5918
s	O	2	-.9505	.2265	.0078	.0078	.0000
Px	O	2	-.3091	-.6937	-.0226	-.0226	.0000
Py	O	2	.0000	.0000	-.0068	.0068	.0000
Pz	O	2	.0000	.0000	.0000	.0000	-.8061
s	H	3	-.0184	-.0432	-.6694	.0631	.0000
s	H	4	-.0184	-.0432	.0631	-.6694	.0000

- 1) Identifier les paires libres σ portées par l'oxygène. Sont-elles toutes parfaitement localisées ?
- 2) Identifier les OML liantes σ et π correspondant à la double liaison C=O.
- 3) Ecrire l'expression de l'OML caractérisant la liaison σ C–O en fonction des OA de C et de O. On négligera les coefficients sur les hydrogènes.
- 4) Cette expression n'est plus normalisée car on a négligé les coefficients sur les hydrogènes. Renormaliser cette OM et écrire la nouvelle expression.
- 5) On peut considérer que cette OM de liaison est la combinaison de deux OA hybrides normées χ_A et χ_B de type sp appartenant respectivement aux atomes C et O. On écrit alors pour l'OML φ :

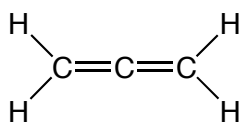
$$\varphi = C_A \chi_A + C_B \chi_B$$

Schématiser qualitativement ces deux hybrides.

- 6) Dans le modèle AM1, le recouvrement entre ces hybrides normés est nul. Déterminer la relation entre C_A et C_B .
- 7) Déterminer les valeurs de C_A et C_B par comparaison avec le développement LCAO précédent (4).
- 8) Refaire ces calculs pour une liaison C–H (dans ce cas, χ_B est l'OA 1s d'un atome d'hydrogène).
- 9) Comparer dans les deux cas le poids relatif des OA s et p dans les hybrides.

VIII.5. Orbitales hybrides

On considère la molécule d'allène schématisée ci-dessous :



Schématiser les différentes orbitales hybrides intervenant dans les liaisons σ et π . Les deux groupements CH_2 sont-ils coplanaires ?

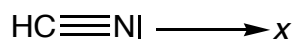
VIII.6. L'acide cyanhydrique HCN

On donne ci-dessous les OM canoniques de la molécule d'acide cyanhydrique obtenues à l'issue d'un calcul SCF/AM1. La molécule est orientée le long de l'axe x :

ROOT NO.		1	2	3	4	5	6	7	8
		-36.617	-21.350	-13.989	-13.677	-13.677	1.725	1.725	3.038
		1 SI	2 SI	3 SI	1 PI	1 PI	2 PI	2 PI	4 SI
s C	1	-.5847	-.5584	.0860	.0000	.0000	.0000	.0000	-.5280
Px C	1	-.2851	.4500	.4509	.0000	.0000	.0000	.0000	.2282
Py C	1	.0000	.0000	-.0001	.0000	.6885	.7252	.0067	.0000
Pz C	1	.0000	.0000	.0000	.6885	.0000	.0067	-.7252	.0000
s N	2	-.6898	.4440	-.4877	.0000	.0000	.0000	.0000	.0815
Px N	2	.2924	.1494	-.6727	.0000	-.0001	.0000	.0000	-.3228
Py N	2	.0000	.0000	-.0001	.0000	.7252	-.6885	-.0064	.0000
Pz N	2	.0000	.0000	.0000	.7252	.0000	-.0064	.6885	.0000
s H	3	-.1246	-.5159	-.3144	.0000	.0000	.0000	.0000	.7472

ROOT NO.		9
		6.442
		5 SI

s C	1	.2450
Px C	1	.6789
Py C	1	.0000
Pz C	1	.0000
s N	2	-.2874
Px N	2	.5791
Py N	2	.0000
Pz N	2	.0000
s H	3	.2473



1) Schématiser les différentes OM à partir des contributions des OA. Identifier les OM de liaison CN.

2) On donne ci-dessous les OM localisées doublement occupées de HCN. La répartition électronique de valence donnée par la structure de Lewis est-elle cohérente avec ce nouveau jeu d'OM ?

ROOT NO.		1	2	3	4	5
		-28.872	-21.611	-21.475	-13.677	-13.677
s C	1	.5133	-.6302	.0218	.0000	.0000
Px C	1	.5039	.4821	-.0272	.0000	.0000
Py C	1	.0000	.0000	.0000	.6885	.0000
Pz C	1	.0000	.0000	.0000	.0000	.6885
s N	2	.2830	.0189	-.9112	.0000	.0000
Px N	2	-.6276	-.0297	-.4070	.0000	.0000
Py N	2	.0000	.0000	.0000	.7252	.0000
Pz N	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.7252
s H	3	-.0931	-.6075	-.0527	.0000	.0000