

1) On effectue un calcul Hartree-Fock (HF) sur la molécule LiH avec une base 3-21G. Expliquer la signification de l'acronyme 3-21G. Combien de fonctions contractées/primitives cette base contient-elle ? *Détaillez votre réponse.*

2) Pourquoi les fonctions gaussiennes sont-elles plus efficaces que les fonctions de Slater pour le calcul des intégrales intervenant dans la méthode HF ?

3) On donne ci-dessous l'énergie des 5 orbitales moléculaires (OM) de plus basse énergie. Reporter sur un diagramme l'occupation des différents niveaux énergétiques imposée par la méthode HF. Identifier l'OM la plus haute occupée (HOMO) et l'OM la plus basse vacante (LUMO).

OM	Energie (u.a.)
ϕ_1	-2.42858
ϕ_2	-0.29653
ϕ_3	0.00245
ϕ_4	0.04905
ϕ_5	0.04905

4) On effectue un calcul d'interaction de configurations (CISD) avec la base 3-21G sur la molécule LiH, en utilisant un espace actif comprenant la HOMO et l'ensemble des OM virtuelles. Décrire brièvement le principe d'un calcul CISD. Quel est son avantage principal par rapport à un calcul HF ?

5) On reporte ci-dessous les énergies totales obtenues à l'issue de calculs HF et CISD :

Méthode	Energie totale (u.a.)
HF/3-21G	-7.79989
CISD/3-21G	-7.94909

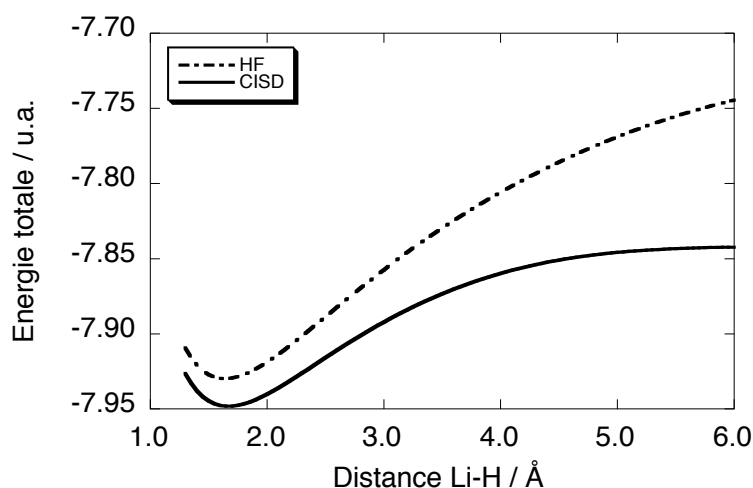
Pourquoi l'énergie CISD est-elle inférieure à l'énergie HF ? Comment appelle-t-on la différence entre ces deux énergies ?

6) On reporte ci-dessous les longueurs de la liaison Li-H obtenues à l'issue de calculs HF et CISD :

Méthode	$d_{\text{Li-H}} (\text{\AA})$
HF/3-21G	1.640
CISD/3-21G	1.673

Pourquoi le calcul CISD prévoit-il une longueur de liaison plus longue que le calcul HF ?

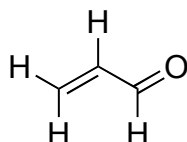
7) Le graphe ci-dessous reporte les profils énergétiques de la dissociation de la liaison Li-H, calculés aux niveaux HF et CISD. Pour quelle raison, liée à la structure de la fonction d'onde, le profil énergétique calculé avec la méthode HF est-il faux à longue distance ?



8) On effectue un calcul MP2 sur la molécule LiH avec une base 3-21G. Décrire brièvement le principe de la méthode MP2. Quels sont ses principaux avantages et inconvénients par rapport aux méthodes HF et CISD ?

9) Reproduire le graphe donné question 7, et y ajouter le profil énergétique obtenu à l'issue d'un calcul MP2. Commentez la position relative des 3 courbes, ainsi que la limite asymptotique de la courbe MP2.

10) On détermine la structure électronique de la molécule d'acroléine schématisée ci-dessous, au niveau semi-empirique PM6.



Quels sont les principes de base des méthodes semi-empiriques ? Quels sont leurs principaux avantages et inconvénients par rapport aux méthodes *ab initio* ?

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

12) Les formes mésomères « neutre » (sans transfert de charge) et zwitterionique du formamide sont respectivement décrites par les fonctions ϕ_N et ϕ_Z . La fonction d'onde Ψ_g décrivant l'état fondamental de la molécule peut s'écrire comme une combinaison linéaire de ϕ_N et ϕ_Z . 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 :

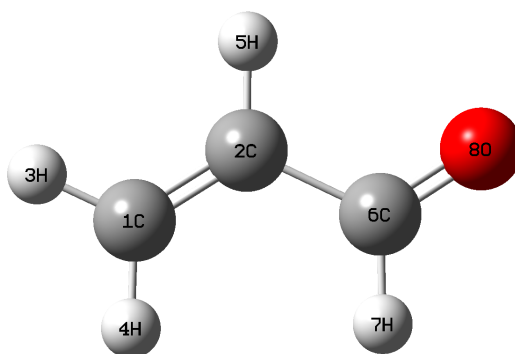
$$\Psi_g = \sqrt{1-\rho} \phi_N + \sqrt{\rho} \phi_Z$$

Quel sens physique peut-on associer au paramètre ρ ?

13) A partir des éléments de la matrice densité donnée page 4, calculer les charges partielles π sur les atomes de carbone et sur l'oxygène.

14) Relever l'indice de liaison π pour la liaison C-C centrale. Les schémas de Lewis de la molécule sont-ils cohérents avec ce résultat ?

15) Evaluer le paramètre ρ à partir de la charge partielle π portée par l'oxygène. En déduire le poids de la forme zwitterionique dans la fonction d'onde de l'état fondamental.



TOTAL DENSITY MATRIX

		S C1	Px C1	Py C1	Pz C1	S C2	Px C2
S C	1	1.124562					
Px C	1	-0.068511	1.027412				
Py C	1	-0.000208	-0.003524	1.142808			
Pz C	1	0.000000	0.000000	0.000000	0.924870		
S C	2	0.326997	0.515091	-0.011751	0.000000	1.135077	
Px C	2	-0.506337	-0.607148	-0.006407	0.000000	0.067734	1.026770
Py C	2	-0.009070	-0.006679	0.126022	0.000000	0.026511	0.038452
Pz C	2	0.000000	0.000000	0.000000	0.970173	0.000000	0.000000
S H	3	0.553691	-0.417080	0.696371	0.000000	-0.010739	0.008344
S H	4	0.554624	-0.427549	-0.690760	0.000000	0.001019	0.030145
S H	5	-0.004238	-0.010923	-0.007637	0.000000	0.561609	0.423781
S C	6	-0.018778	-0.019301	0.031951	0.000000	0.258183	0.245567
Px C	6	0.001927	-0.003592	-0.003997	-0.000001	-0.216049	-0.105159
Py C	6	0.003137	-0.022441	0.012032	-0.000001	0.387108	0.322486
Pz C	6	0.000000	0.000000	0.000000	0.122421	0.000000	0.000000
S H	7	-0.005216	0.001146	-0.010056	0.000001	-0.053623	-0.049898
S O	8	0.010001	0.013502	-0.002854	0.000000	0.024384	0.008136
Px O	8	-0.039157	-0.046141	0.010109	0.000002	0.049216	0.042699
Py O	8	0.013345	0.021816	0.000179	0.000001	-0.139563	-0.088676
Pz O	8	-0.000001	-0.000001	0.000000	-0.195275	0.000000	0.000000
		Py C2	Pz C2	S H3	S H4	S H5	S C6
Py C	2	1.106433					
Pz C	2	0.000000	1.035465				
S H	3	0.001651	0.000000	0.845922			
S H	4	0.008413	0.000000	-0.004235	0.853121		
S H	5	0.676323	0.000000	-0.021121	0.088052	0.817442	
S C	6	-0.402807	0.000000	0.060369	-0.024104	-0.001458	1.129075
Px C	6	0.318561	-0.000001	-0.039325	0.011636	0.025585	-0.116217
Py C	6	-0.459017	-0.000001	0.060848	-0.023601	-0.009694	-0.055744
Pz C	6	-0.000001	0.234526	0.000000	0.000000	-0.000001	-0.000001
S H	7	0.102806	0.000000	-0.011530	0.026501	0.068123	0.596004
S O	8	-0.046480	0.000000	0.003169	-0.001106	-0.006656	0.155611
Px O	8	-0.050506	0.000000	0.020373	-0.007391	0.019881	-0.539262
Py O	8	0.152593	0.000000	-0.026364	0.009421	0.006229	0.036036
Pz O	8	0.000001	-0.050034	0.000000	0.000000	0.000001	-0.000004
		Px C6	Py C6	Pz C6	S H7	S O8	Px O8
Px C	6	0.864270					
Py C	6	0.036553	0.964519				
Pz C	6	0.000002	0.000002	0.649808			
S H	7	-0.383794	-0.655866	-0.000006	0.904117		
S O	8	0.384820	0.004010	0.000003	0.049955	1.853657	
Px O	8	-0.712735	-0.036512	-0.000012	0.084284	0.305372	1.296768
Py O	8	-0.042104	0.305337	-0.000003	0.164283	0.006109	0.004343
Pz O	8	-0.000012	-0.000003	0.898541	0.000001	0.000002	-0.000001
		Py O8	Pz O8				
Py O	8	1.908048					
Pz O	8	0.000002	1.389857				