

## Examen de Mécanique Quantique

28 mai 2014

Durée de l'épreuve : 2h

*Tous les documents ainsi que les calculatrices sont interdits.*

*Le barème proposé est uniquement indicatif.*

---

### 1. Questions de cours notées sur 6 points

- a) [2 pts] Énoncer (sans le démontrer) le principe variationnel. Donner un exemple d'application de ce principe en chimie quantique.
- b) [2 pts] Définir l'énergie de corrélation électronique. Comment peut-on la calculer ?
- c) [2 pts] Quelles sont les similitudes et les différences entre la méthode Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de la densité de Kohn et Sham ?

### 2. Problème noté sur 14 points : modélisation de la réaction $\text{H}_2+\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2+\text{H}_2$ par la méthode de Hückel et des approches *ab initio*

On considère la réaction  $\text{H}_2+\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2+\text{H}_2$  décrite dans la Fig. 1 où  $x$  est une coordonnée de réaction que nous utiliserons pour distinguer l'état initial ( $x = 0$ ), c'est-à-dire les réactifs, l'état de transition ( $x = 1$ ) puis l'état final ( $x = 2$ ), c'est-à-dire les produits.

- a) [3 pts] Soit la représentation  $\Gamma(1s_1, 1s_2, 1s_3, 1s_4)$  construite à partir des orbitales atomiques  $1s$  centrées sur les atomes d'hydrogène  $\text{H}_1, \text{H}_2, \text{H}_3$  et  $\text{H}_4$ , respectivement. On considère que le long du chemin réactionnel ( $0 \leq x \leq 2$ ), l'ensemble des deux molécules d'hydrogène est invariant par les opérations de symétrie du groupe  $D_{2h}$ . Donner, **en utilisant l'annexe fournie en fin d'énoncé**, la décomposition de  $\Gamma$  en représentations irréductibles. Montrer, en appliquant la méthode des projecteurs à l'orbitale  $1s_1$ , que les orbitales de symétrie normées sont :

$$a_g = \frac{1}{2}(1s_1 + 1s_2 + 1s_3 + 1s_4), \quad b_{1g} = \frac{1}{2}(1s_1 - 1s_2 + 1s_3 - 1s_4),$$
$$b_{3u} = \frac{1}{2}(1s_1 + 1s_2 - 1s_3 - 1s_4), \quad b_{2u} = \frac{1}{2}(1s_1 - 1s_2 - 1s_3 + 1s_4).$$

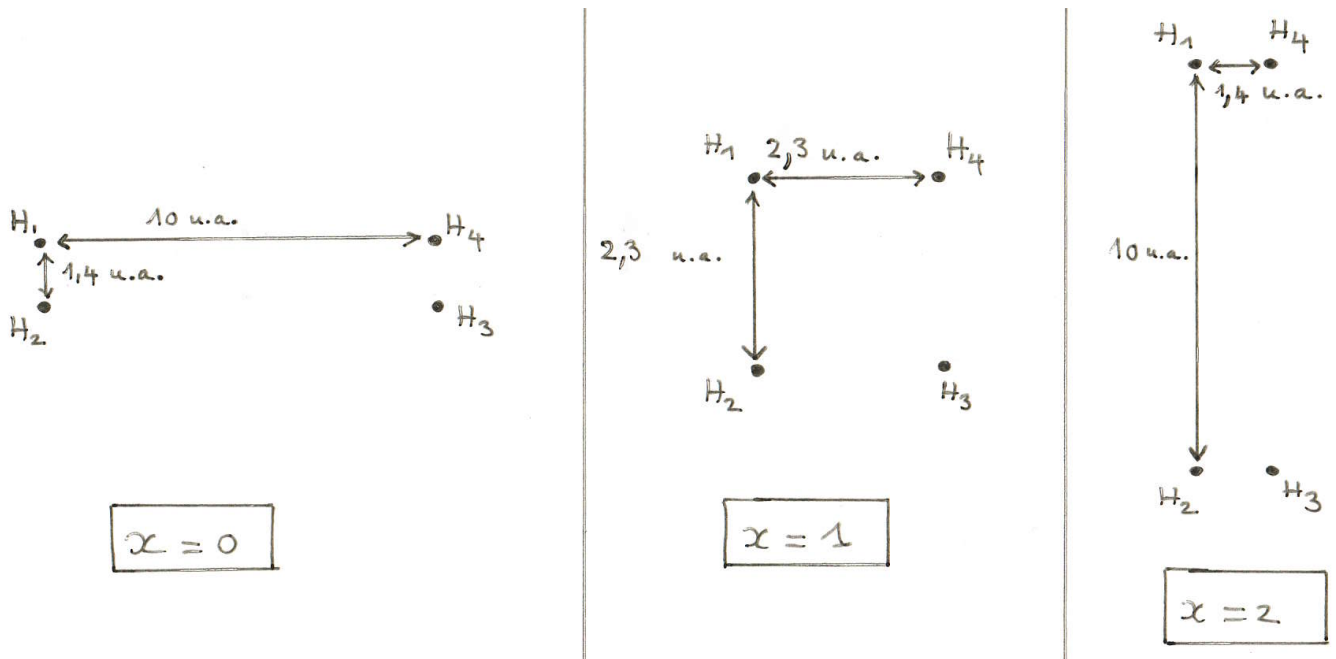


Figure 1: Représentation schématique de la réaction  $\text{H}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}_2$ . Les distances sont données à titre indicatif en unités atomiques (u.a.).

- b) [1.5 pts] L'hamiltonien de Hückel peut s'écrire en fonction de la coordonnée de réaction  $x$ , dans la base des orbitales orthonormées  $1s_1, 1s_2, 1s_3$  et  $1s_4$  (leurs recouvrements seront négligés), comme suit

$$[\hat{h}] = \begin{bmatrix} \alpha & \beta_1(x) & 0 & \beta_2(x) \\ \beta_1(x) & \alpha & \beta_2(x) & 0 \\ 0 & \beta_2(x) & \alpha & \beta_1(x) \\ \beta_2(x) & 0 & \beta_1(x) & \alpha \end{bmatrix},$$

où  $\beta_1(x) < 0$  et  $\beta_2(x) \leq 0$ . Expliquer, à l'aide de la Fig. 1, pourquoi nous considérerons dans la suite que  $\beta_2(0) = 0$ ,  $\beta_1(1) = \beta_2(1)$  et, pour  $0 \leq x \leq 1$ ,  $\beta_1(x) \leq \beta_2(x)$ .

- c) [2 pts] Expliquer, à l'aide de la question 2. a), pourquoi les orbitales de symétrie sont ici les orbitales moléculaires puis montrer que l'orbitale  $a_g$  a pour énergie  $\varepsilon_{a_g} = \alpha + \beta_1(x) + \beta_2(x)$ . On admettra dans la suite que les énergies des autres orbitales moléculaires sont

$$\varepsilon_{b_{1g}} = \alpha - \beta_1(x) - \beta_2(x), \quad \varepsilon_{b_{3u}} = \alpha + \beta_1(x) - \beta_2(x), \quad \varepsilon_{b_{2u}} = \alpha - \beta_1(x) + \beta_2(x).$$

- d) [3 pts] Montrer, en utilisant les inégalités de la question 2. b), que pour  $0 \leq x \leq 1$ ,  $\varepsilon_{a_g} \leq \varepsilon_{b_{3u}} \leq \varepsilon_{b_{2u}} \leq \varepsilon_{b_{1g}}$ . Dessiner les diagrammes d'énergies orbitales pour l'état initial ( $x = 0$ ), le long du chemin réactionnel ( $0 < x < 1$ ) et pour l'état de transition ( $x = 1$ ).

- e) [1 pt] Donner la configuration électronique de l'état fondamental dans l'état initial ainsi que l'énergie électronique totale associée.
- f) [1 pt] Expliquer pourquoi, dans l'état de transition, les deux configurations  $(a_g)^2(b_{3u})^2$  et  $(a_g)^2(b_{2u})^2$  peuvent être utilisées pour décrire l'état fondamental. Que vaut l'énergie électronique totale dans l'état de transition ?
- g) [1 pt] Dédurre des questions 2. e) et 2. f) que la barrière d'activation vaut  $4(\beta_1(1) - \beta_1(0))$ . Commenter ce résultat.
- h) [1.5 pts] Les résultats obtenus avec les méthodes *ab initio* Hartree-Fock et "Full Configuration Interaction" (FCI) sont présentés dans la Fig. 2. Commenter ces résultats. Le comportement des courbes au voisinage de l'état de transition ( $x = 1$ ) pourra être discuté à la lumière de la question 2. f).

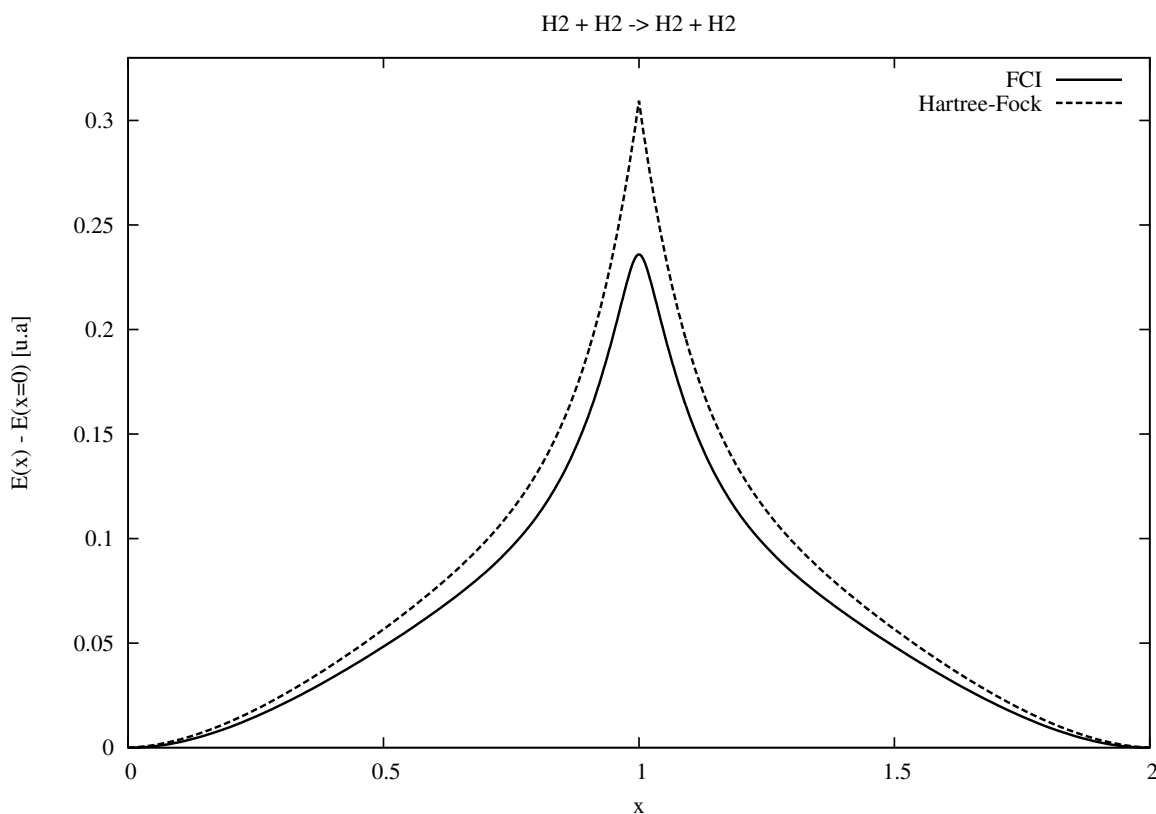
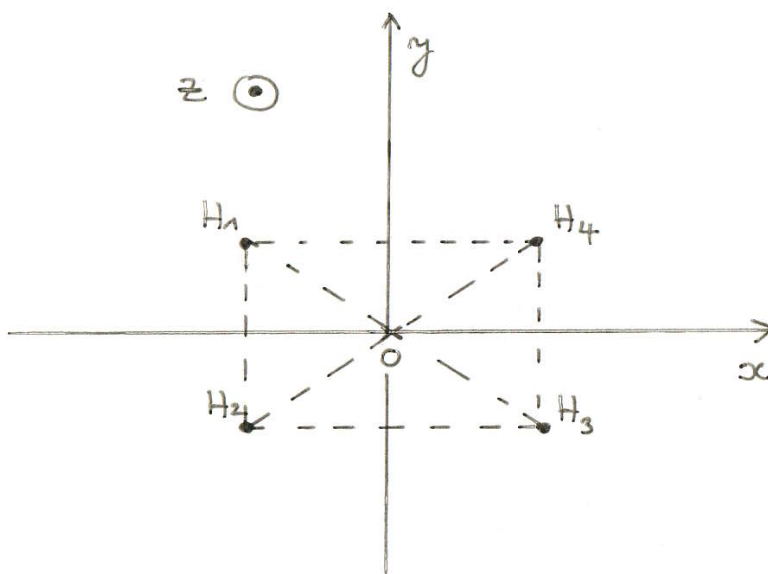


Figure 2: Différence entre l'énergie totale (répulsion nucléaire comprise) du système  $H_2+H_2$  le long du chemin réactionnel et l'énergie totale dans l'état initial ( $x = 0$ ). Les énergies sont données en unités atomiques (u.a.). Elles ont été calculées par les méthodes Hartree-Fock et FCI en utilisant une large base d'orbitales atomiques gaussiennes.

ANNEXE : Choix des axes  $x$ ,  $y$ , et  $z$ , et table des caractères pour le groupe  $D_{2h}$ .



	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1
$B_{1g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
$B_{3g}$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
$A_u$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
$B_{1u}$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
$B_{3u}$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1

Problème:  $H_2 + H_2 \rightarrow H_2 + H_2$

a) Table des caractères de  $\Gamma$ :

	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
$\Gamma$	4	0	0	0	0	4	0	0

Ainsi:  $\Gamma = \frac{1}{8} (8A_g \oplus 8B_{1g} \oplus 8B_{2u} \oplus 8B_{3u})$

soit  $\Gamma = A_g \oplus B_{1g} \oplus B_{2u} \oplus B_{3u}$

$\hat{P}_{A_g}(1s_1) = 1 \times (1s_1) + 1 \times (1s_3) + 1 \times (1s_4) + 1 \times (1s_2) + 1 \times (1s_3) + 1 \times (1s_1) + 1 \times (1s_2) + 1 \times (1s_4)$   
 $= 2(1s_1 + 1s_2 + 1s_3 + 1s_4)$

d'où  $a_g = \frac{2(1s_1 + 1s_2 + 1s_3 + 1s_4)}{\sqrt{4 \times 4}}$  ← normée

soit  $a_g = \frac{1}{2}(1s_1 + 1s_2 + 1s_3 + 1s_4)$

De même  $\hat{P}_{B_{1g}}(1s_1) = 2(1s_1 - 1s_2 + 1s_3 - 1s_4)$   
 $\hat{P}_{B_{2u}}(1s_1) = 2(1s_1 - 1s_2 - 1s_3 + 1s_4)$   
 $\hat{P}_{B_{3u}}(1s_1) = 2(1s_1 + 1s_2 - 1s_3 - 1s_4)$

$b_{1g} = \frac{1}{2}(1s_1 - 1s_2 + 1s_3 - 1s_4)$   
 $b_{2u} = \frac{1}{2}(1s_1 - 1s_2 - 1s_3 + 1s_4)$   
 $b_{3u} = \frac{1}{2}(1s_1 + 1s_2 - 1s_3 - 1s_4)$

← normées!

b) Dans la méthode de Hückel :

$$\beta_1(x) = \langle 1s_2 | \hat{h} | 1s_1 \rangle \quad \text{et} \quad \beta_2(x) = \langle 1s_1 | \hat{h} | 1s_4 \rangle$$

• dans l'état initial les 2 molécules d'hydrogène  $H_1H_2$  et  $H_3H_4$  sont très éloignées. Elles n'interagissent pas. Autrement dit  $H_4$  n'est plus voisin de  $H_1$  donc pour  $x=0$ ,  $\langle 1s_1 | \hat{h} | 1s_4 \rangle = 0$   
 $\beta_2(0) = 0$

• dans l'état de transition ( $x=1$ ),  $H_1, H_2, H_3$  et  $H_4$  forment un carré.  $H_4$  et  $H_2$  sont des voisins "équivalents", car à même distance de  $H_1$ , donc  $\langle 1s_2 | \hat{h} | 1s_1 \rangle = \beta_1(1) = \langle 1s_1 | \hat{h} | 1s_4 \rangle = \beta_2(1)$ .

• lorsque  $0 \leq x \leq 1$ ,  $H_2$  est plus proche ou à même distance de  $H_1$  que  $H_4$  donc  $|\beta_2(x)| \leq |\beta_1(x)|$ . Comme  $\beta_2(x) \leq 0$  et  $\beta_1(x) < 0$  il vient  $-\beta_2(x) \leq -\beta_1(x)$  soit  $\beta_2(x) \geq \beta_1(x)$

c)  $A_g, B_{1g}, B_{2u}$  et  $B_{3u}$  ont pour dimension 1  
 $\Rightarrow$  chaque orbitale de symétrie est orbitale moléculaire (il n'y a pas de diagonalisation à faire)

$$\begin{aligned} \epsilon_{A_g} &= \langle a_g | \hat{h} | a_g \rangle = \frac{1}{4} \langle 1s_1 + 1s_2 + 1s_3 + 1s_4 | \hat{h} | 1s_1 + 1s_2 + 1s_3 + 1s_4 \rangle \\ &= \frac{1}{4} (\alpha + \beta_1(x) + \beta_2(x) + \beta_1(x) + \alpha + \beta_2(x) + \beta_2(x) + \alpha + \beta_1(x) \\ &\quad + \beta_2(x) + \beta_1(x) + \alpha) \end{aligned}$$

$$\text{d'où } \epsilon_{A_g} = \frac{1}{4} (4\alpha + 4\beta_1(x) + 4\beta_2(x))$$

2./H<sub>4</sub>

$$\text{soit } \boxed{\epsilon_{A_g} = \alpha + \beta_1(x) + \beta_2(x)}$$

De même

$$\begin{aligned} \epsilon_{B_{1g}} &= \langle b_{1g} | \hat{h} | b_{1g} \rangle \\ &= \frac{1}{4} (\alpha - \beta_1(x) - \beta_2(x) - \beta_1(x) + \alpha - \beta_2(x) \\ &\quad - \beta_2(x) + \alpha - \beta_1(x) - \beta_2(x) - \beta_1(x) \\ &\quad + \alpha) \end{aligned}$$

$$\boxed{\epsilon_{B_{1g}} = \alpha - \beta_1(x) - \beta_2(x)}$$

$$\begin{aligned} \epsilon_{B_{2u}} &= \langle b_{2u} | \hat{h} | b_{2u} \rangle \\ &= \frac{1}{4} (\alpha - \beta_1(x) + \beta_2(x) \\ &\quad - \beta_1(x) + \alpha + \beta_2(x) \\ &\quad + \beta_2(x) + \alpha - \beta_1(x) \\ &\quad + \beta_2(x) - \beta_1(x) + \alpha) \end{aligned}$$

$$\boxed{\epsilon_{B_{2u}} = \alpha - \beta_1(x) + \beta_2(x)}$$

$$\begin{aligned} \epsilon_{B_{3u}} &= \langle b_{3u} | \hat{h} | b_{3u} \rangle \\ &= \frac{1}{4} (\alpha + \beta_1(x) - \beta_2(x) \\ &\quad + \beta_1(x) + \alpha - \beta_2(x) \\ &\quad - \beta_2(x) + \alpha + \beta_1(x) \\ &\quad - \beta_2(x) + \beta_1(x) + \alpha) \end{aligned}$$

$$\boxed{\epsilon_{B_{3u}} = \alpha + \beta_1(x) - \beta_2(x)}$$

d)  $0 \leq x \leq 1$ ,

•  $2\beta_2(x) \leq 0 \Rightarrow \beta_2(x) \leq -\beta_2(x)$

donc  $\boxed{\varepsilon_{ag} \leq \varepsilon_{b_{3u}}}$

•  $\beta_1(x) - \beta_2(x) \leq 0 \Rightarrow 2(\beta_1(x) - \beta_2(x)) \leq 0$   
 $\Rightarrow \beta_1(x) - \beta_2(x) \leq -\beta_1(x) + \beta_2(x)$

donc  $\boxed{\varepsilon_{b_{3u}} \leq \varepsilon_{b_{2u}}}$

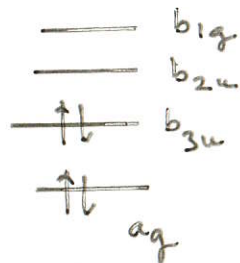
•  $\beta_2(x) \leq 0 \Rightarrow 2\beta_2(x) \leq 0 \Rightarrow \beta_2(x) \leq -\beta_2(x)$

$\Rightarrow \alpha - \beta_1(x) + \beta_2(x) \leq \alpha - \beta_1(x) - \beta_2(x)$

donc  $\boxed{\varepsilon_{b_{2u}} \leq \varepsilon_{b_{1g}}}$

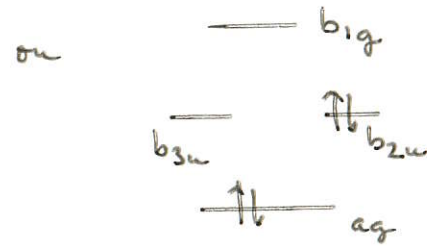
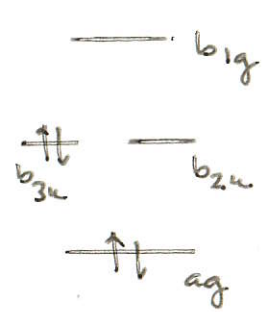
•  $x = 0 \rightarrow$

$\varepsilon_{ag} = \alpha + \beta_1(0)$	$\text{--- } b_{2u}$	$\text{--- } b_{1g}$
$\varepsilon_{b_{3u}} = \alpha + \beta_1(0)$		
$\varepsilon_{b_{2u}} = \alpha - \beta_1(0)$	$\updownarrow$	$\updownarrow$
$\varepsilon_{b_{1g}} = \alpha - \beta_1(0)$	$ag$	$b_{3u}$



•  $x = 1$

$\varepsilon_{ag} = \alpha + 2\beta_1(1)$   
 $\varepsilon_{b_{3u}} = \alpha$   
 $\varepsilon_{b_{2u}} = \alpha$   
 $\varepsilon_{b_{1g}} = \alpha - 2\beta_1(1)$



e)  $(ag)^2 (b_{3u})^2$  dans l'état initial  
 l'énergie totale vaut  $2(\alpha + \beta_1(0)) + 2(\alpha + \beta_1(0))$   
 soit  $4(\alpha + \beta_1(0))$

f) dans l'état de transition ( $x=1$ ),  $b_{3u}$  et  $b_{2u}$  sont  
 dégénérées donc les deux configurations  $(ag)^2 (b_{3u})^2$   
 et  $(ag)^2 (b_{2u})^2$  peuvent décrire l'état fondamental.  
 Dans tous les cas, l'énergie totale vaut  
 $2(\alpha + 2\beta_1(1)) + 2\alpha = 4\alpha + 4\beta_1(1)$

g) La barrière d'activation vaut  
 $4\alpha + 4\beta_1(1) - 4(\alpha + \beta_1(0)) = 4(\beta_1(1) - \beta_1(0))$

$H_1$  et  $H_2$  sont plus proches dans l'état initial  
 que dans l'état de transition donc  $|\beta_1(1)| < |\beta_1(0)|$

soit  $-\beta_1(1) < -\beta_1(0) \Rightarrow \beta_1(1) > \beta_1(0)$

La barrière est bien positive :-)

h) La différence entre les courbes HF et FCI permet de quantifier la corrélation électronique le long du chemin réactionnel. Cette dernière augmente lorsqu'on se rapproche de l'état de transition. La barrière d'activation est surestimée de manière significative au niveau HF. On constate également un cusp à  $x=1$ . Ce dernier illustre l'incapacité de HF de décrire l'état de transition. D'après la question 2.f), l'état fondamental ne peut être approché par une seule configuration électronique comme c'est le cas dans la méthode HF. Il est donc nécessaire d'aller au delà de l'approximation HF. On constate que le cusp disparaît au niveau FCI.