

Examen de Mécanique Quantique

29 mai 2015

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

- [2 pts] Énoncer (sans le démontrer) le principe variationnel. Donner un exemple d'application de ce principe en chimie quantique.
- [2 pts] Définir l'énergie de corrélation électronique. Comment peut-on la calculer ?
- [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 : méthode de Hückel appliquée au cation allyle $C_3H_5^+$

On s'intéresse aux deux électrons π du cation allyle $C_3H_5^+$ dont deux représentations, l'une de Lewis, l'autre délocalisée sur les trois carbones, sont données dans la Fig. 1. L'objectif du problème est de déterminer, en utilisant la méthode de Hückel et la théorie des groupes, la représentation la plus correcte, c'est-à-dire celle de plus basse énergie.



Figure 1: Représentations de Lewis (gauche) et délocalisée (droite) du cation allyle.

- [1 pt] On choisit le plan xz comme plan de la molécule de sorte que les deux électrons π sont décrits à l'aide des orbitales $2p_y$ de chaque carbone. On note p_i l'orbitale $2p_y$ localisée sur le carbone C_i

(voir figure en annexe). Écrire, dans le cadre de l'approximation de Hückel, la matrice hamiltonienne $[\hat{h}]$ dans la base des orbitales p_1, p_2 et p_3 .

- b) **[0.5 pt]** Expliquer, sans faire de calculs, comment il est possible de déduire de $[\hat{h}]$ les orbitales moléculaires et leurs énergies.
- c) **[2 pts]** On propose dans la suite d'exploiter les symétries de la molécule en considérant le groupe ponctuel C_{2v} dont **la table des caractères est donnée en annexe**. Soit la représentation $\Gamma(p_1, p_2, p_3)$. Donner sa décomposition en représentations irréductibles.
- d) **[2 pts]** Montrer, en appliquant la méthode des projecteurs à p_2 (pour A_2) puis p_1 et p_3 (pour B_2), que les orbitales suivantes sont des orbitales de symétrie normées :

$$\Psi_{A_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_2 - p_3),$$

$$\Psi_{B_2} = p_1, \quad \Psi'_{B_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_2 + p_3).$$

- e) **[1.5 pts]** Ψ_{A_2} est-elle une orbitale moléculaire ? Que vaut son énergie ε_{a_2} ?
- f) **[1.5 pts]** Montrer que Ψ_{B_2} et Ψ'_{B_2} sont orthogonales et que, dans cette base, la matrice hamiltonienne s'écrit

$$[\hat{h}]_{B_2} = \begin{bmatrix} \alpha & \sqrt{2}\beta \\ \sqrt{2}\beta & \alpha \end{bmatrix}.$$

- g) **[2 pts]** Déduire de la question 2.f que les orbitales moléculaires normées dans B_2 sont

$$b_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{B_2} + \Psi'_{B_2}) = \frac{1}{2}(\sqrt{2}p_1 + p_2 + p_3),$$

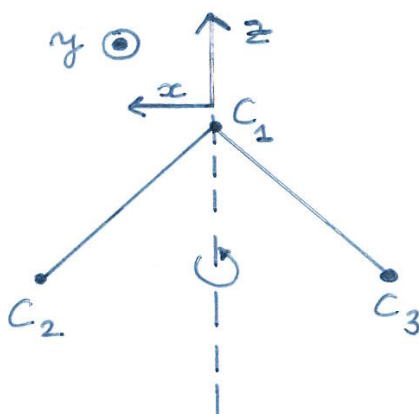
$$b'_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{B_2} - \Psi'_{B_2}) = \frac{1}{2}(\sqrt{2}p_1 - p_2 - p_3),$$

et que les énergies orbitales associées sont respectivement

$$\varepsilon_{b_2} = \alpha + \sqrt{2}\beta, \quad \varepsilon_{b'_2} = \alpha - \sqrt{2}\beta.$$

- h) **[2 pts]** Dessiner le diagramme d'énergies orbitales. En déduire la configuration électronique de l'état fondamental des deux électrons π et montrer que l'énergie totale associée vaut $2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$.
- i) **[1 pt]** Expliquer pourquoi, dans le cadre de la méthode de Hückel, l'énergie de deux électrons π dans une liaison double C=C vaut $2\alpha + 2\beta$ dans l'état fondamental.
- j) **[0.5 pt]** Conclure à partir des questions 2. h et 2. i.

ANNEXE : Choix des axes x , y , et z , et table des caractères pour le groupe C_{2v} .



	E	C₂ (z)	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
A₁	1	1	1	1
A₂	1	1	-1	-1
B₁	1	-1	1	-1
B₂	1	-1	-1	1

Examen - Mécanique Quantique - 2014-2015 (S2)

1/EX

2-a- Dans la base $\{p_1, p_2, p_3\}$

$$[\hat{h}] = \begin{bmatrix} \alpha & \beta & \beta \\ \beta & \alpha & 0 \\ \beta & 0 & \alpha \end{bmatrix}$$

2-b On obtient les orbitales moléculaires et leurs énergies en diagonalisant $[\hat{h}]$

(1) Calcul du déterminant séculaire
 $\det([\hat{h}] - \epsilon[\hat{1}]) = 0$

(2) Calcul du vecteur propre associé à ϵ
 (au total 3 vecteurs propres doivent être déterminés)

2-c

	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
Γ	3	-1	-3	+1

$$\Gamma = \sum_i^{irrep} a_i \Gamma_i, \quad a_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi_{\Gamma}(R) \chi_{\Gamma_i}(R)$$

$$h=4, \quad a_{A_1}=0, \quad a_{A_2}=1, \quad a_{B_1}=0, \quad a_{B_2}=2$$

$$\Rightarrow \Gamma = A_2 \oplus 2B_2$$

2-d. $\hat{P}_{\Gamma_i} = \sum_R \chi_{\Gamma_i}(R) \hat{R}$

$$\begin{aligned} \hat{P}_{A_2}(p_2) &= 1 \times (p_2) + 1 \times (-p_3) - 1 \times (-p_2) - 1 \times (p_3) \\ &= 2(p_2 - p_3) \Rightarrow \psi_{A_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_2 - p_3) \end{aligned}$$

avec $\langle \psi_{A_2} | \psi_{A_2} \rangle = \frac{1}{2} \langle p_2 - p_3 | p_2 - p_3 \rangle = 1$

$$\begin{aligned} \hat{P}_{B_2}(p_1) &= 1 \times (p_1) - 1 \times (-p_1) - 1 \times (-p_1) + 1 \times (p_1) = 4p_1 \\ &\Rightarrow \psi_{B_2} = p_1 \quad (\text{normée}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{P}_{B_2}(p_2) &= 1 \times (p_2) - 1 \times (-p_3) - 1 \times (-p_2) + 1 \times (p_3) \\ &= 2(p_2 + p_3) \Rightarrow \psi_{B_2}^1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_2 + p_3) \end{aligned}$$

2-e. A_2 étant de dimension 1, une seule orbitale est à déterminer dans A_2 , ψ_{A_2} est donc une orbitale moléculaire d'énergie

$$\epsilon_{A_2} = \langle \psi_{A_2} | \hat{h} | \psi_{A_2} \rangle = \frac{1}{2} \langle p_2 - p_3 | \hat{h} | p_2 - p_3 \rangle$$

$$\epsilon_{A_2} = \frac{1}{2} (2\alpha) = \alpha = \epsilon_{A_2}$$

2-f- $\langle \psi_{B_2} | \psi'_{B_2} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle p_1 | p_2 + p_3 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\underbrace{\langle p_1 | p_2 \rangle}_0 + \underbrace{\langle p_1 | p_3 \rangle}_0) = 0$

d'où

$$\begin{aligned} b_2 &= \frac{1}{2} (\sqrt{2} p_1 + p_2 + p_3) \\ b'_2 &= \frac{1}{2} (\sqrt{2} p_1 - p_2 - p_3) \end{aligned}$$

délocalisés!

$[\hat{h}]_{B_2} = \begin{bmatrix} \langle \psi_{B_2} | \hat{h} | \psi_{B_2} \rangle & \langle \psi_{B_2} | \hat{h} | \psi'_{B_2} \rangle \\ \langle \psi'_{B_2} | \hat{h} | \psi_{B_2} \rangle & \langle \psi'_{B_2} | \hat{h} | \psi'_{B_2} \rangle \end{bmatrix}$

or $\langle \psi_{B_2} | \hat{h} | \psi_{B_2} \rangle = \langle p_1 | \hat{h} | p_1 \rangle = \alpha$

$\langle \psi_{B_2} | \hat{h} | \psi'_{B_2} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle p_1 | \hat{h} | p_2 + p_3 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\beta + \beta) = \sqrt{2} \beta$

$\langle \psi'_{B_2} | \hat{h} | \psi'_{B_2} \rangle = \frac{1}{2} \langle p_2 + p_3 | \hat{h} | p_2 + p_3 \rangle = \frac{1}{2} (2\alpha) = \alpha$

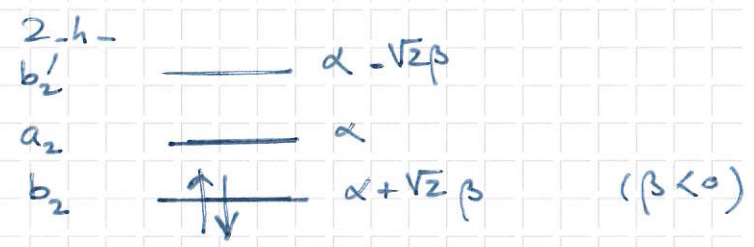
d'où $[\hat{h}]_{B_2} = \begin{bmatrix} \alpha & \sqrt{2} \beta \\ \sqrt{2} \beta & \alpha \end{bmatrix}$

2-g- Deux vecteurs propres de $[\hat{h}]_{B_2}$ sont $\begin{bmatrix} +1 \\ +1 \end{bmatrix}$ et $\begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}$

En effet $[\hat{h}]_{B_2} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} = \underbrace{(\alpha + \sqrt{2} \beta)}_{\Sigma_{b_2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}$ et $[\hat{h}]_{B_2} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix} = \underbrace{(\alpha - \sqrt{2} \beta)}_{\Sigma_{b'_2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}$

$b_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{B_2} + \psi'_{B_2}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} (p_2 + p_3))$
 ↑
 facteur de normalisation

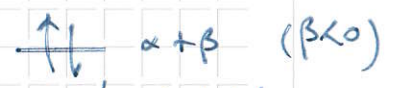
$b'_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{B_2} - \psi'_{B_2}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} (p_2 + p_3))$



La configuration fondamentale est $(b_2)^2$ et l'énergie associée $2 \times (\alpha + \sqrt{2} \beta)$

soit $2\alpha + 2\sqrt{2} \beta$

2-i Pour une liaison double C=C
 $[\hat{h}] = \begin{bmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{bmatrix} \rightarrow$ énergies $\alpha + \beta$ et $\alpha - \beta$



Soit une énergie totale égale à $2(\alpha + \beta) = 2\alpha + 2\beta$

2-j - La représentation délocalisée est plus stable que celle de Lewis puisque $2\alpha + 2\sqrt{2} \beta < 2\alpha + 2\beta$

Commentaire:

$$\text{On vérifie bien que } [\hat{h}] \begin{bmatrix} 0 \\ 1/\sqrt{2} \\ -1/\sqrt{2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \beta/\sqrt{2} - \alpha/\sqrt{2} \\ \alpha/\sqrt{2} \\ -\alpha/\sqrt{2} \end{bmatrix} = \underbrace{\alpha}_{\Sigma_{a_2}} \begin{bmatrix} 0 \\ 1/\sqrt{2} \\ -1/\sqrt{2} \end{bmatrix}$$

$$[\hat{h}] \begin{bmatrix} \sqrt{2}/2 \\ 1/2 \\ 1/2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\alpha\sqrt{2}}{2} + \beta + \frac{\beta}{2} \\ \frac{\beta\sqrt{2}}{2} + \frac{\alpha}{2} \\ \frac{\beta\sqrt{2}}{2} + \frac{\alpha}{2} \end{bmatrix} = \underbrace{(\alpha + \sqrt{2}\beta)}_{\Sigma_{b_2}} \begin{bmatrix} \sqrt{2}/2 \\ 1/2 \\ 1/2 \end{bmatrix}$$

$$[\hat{h}] \begin{bmatrix} \sqrt{2}/2 \\ -1/2 \\ -1/2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\alpha\sqrt{2}}{2} - \beta \\ \frac{\beta\sqrt{2}}{2} - \frac{\alpha}{2} \\ \frac{\beta\sqrt{2}}{2} - \frac{\alpha}{2} \end{bmatrix} = \underbrace{(\alpha - \sqrt{2}\beta)}_{\Sigma'_{b_2}} \begin{bmatrix} \sqrt{2}/2 \\ -1/2 \\ -1/2 \end{bmatrix}$$