

Examen de Mécanique Quantique

Mars 2016

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) [3 pts] Écrire l'hamiltonien d'une molécule à deux électrons. Expliquer pourquoi la fonction d'onde $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ décrivant l'état fondamental exact ne peut s'écrire sous la forme d'un produit de Hartree $\varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2)$. Qu'en est-il pour des électrons fictifs "sans interaction" c'est-à-dire dont on ignorerait la répulsion ? Détaillez votre réponse.
- b) [3 pts] En quoi consistent les méthodes Hartree–Fock, Full Configuration Interaction (FCI) et la théorie de la fonctionnelle de la densité de Kohn et Sham ? Sont-elles en principe exactes ? Les comparer.

2. Problème sur 14 points : étude de la réaction de Diels–Alder par la méthode de Hückel

L'objectif du problème est de comprendre pourquoi la réaction dite de Diels–Alder entre le butadiène et l'éthylène peut se produire pour donner du cyclohexène (voir la Figure 1). On considère, pour ce faire, les électrons π de chaque réactif. On choisit le plan xz comme plan des deux molécules réagissantes de sorte que les électrons π (4 au total pour le butadiène et deux pour l'éthylène) 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 la figure en annexe).

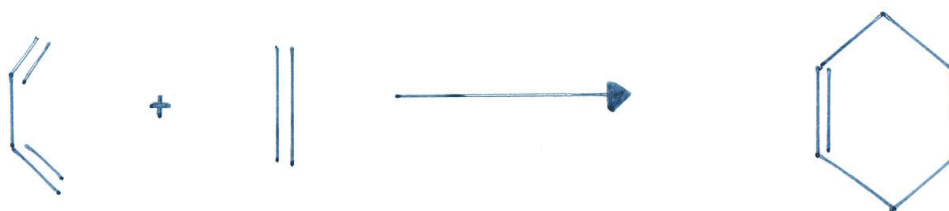


Figure 1: Réaction de Diels–Alder

a) [1 pt] Afin d'exploiter les symétries de chacun des réactifs, on considère le groupe ponctuel C_{2v} dont **la table des caractères est donnée en annexe**. On note $\Gamma_b = \{p_1, p_2, p_3, p_4\}$ la représentation associée aux orbitales $2p_y$ du butadiène et $\Gamma_e = \{p_5, p_6\}$ celle correspondant à l'éthylène. Donner les décompositions en représentations irréductibles de Γ_b et Γ_e .

b) [1 pt] Sachant qu'une orbitale moléculaire appartient à une des représentations irréductibles, est-il *a priori* possible, d'après la question 2. a), que la réaction ait lieu ? Justifiez votre réponse.

c) [2 pts] On s'intéresse tout d'abord au butadiène. Montrer, en appliquant la méthode des projecteurs à p_1 puis à p_2 , qu'une base orthonormée de la représentation irréductible B_2 est :

$$\Psi_{B_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 + p_4), \quad \Psi'_{B_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_2 + p_3).$$

d) [1 pt] Montrer que la représentation de l'hamiltonien de Hückel dans la base $\{\Psi_{B_2}, \Psi'_{B_2}\}$ s'écrit

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

e) [4 pts] Vérifier que les orbitales moléculaires orthonormées dans B_2 sont

$$1b_2 = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{5 + \sqrt{5}}} \left[\Psi_{B_2} + \frac{(1 + \sqrt{5})}{2} \Psi'_{B_2} \right], \quad (1)$$

$$2b_2 = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{5 - \sqrt{5}}} \left[\Psi_{B_2} + \frac{(1 - \sqrt{5})}{2} \Psi'_{B_2} \right], \quad (2)$$

et qu'elles sont associées aux énergies $\varepsilon_{1b_2} = \alpha + \frac{\beta}{2}(1 + \sqrt{5})$ et $\varepsilon_{2b_2} = \alpha + \frac{\beta}{2}(1 - \sqrt{5})$, respectivement.

Aide : on remarquera que $(1 + \sqrt{5})(5 + \sqrt{5}) = 2(5 + 3\sqrt{5})$ et $(1 - \sqrt{5})(5 - \sqrt{5}) = 2(5 - 3\sqrt{5})$.

On admettra dans la suite que les orbitales moléculaires du butadiène dans A_2 sont

$$1a_2 = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{5 - \sqrt{5}}} \left[\Psi_{A_2} - \frac{(1 - \sqrt{5})}{2} \Psi'_{A_2} \right], \quad 2a_2 = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{5 + \sqrt{5}}} \left[\Psi_{A_2} - \frac{(1 + \sqrt{5})}{2} \Psi'_{A_2} \right], \quad (3)$$

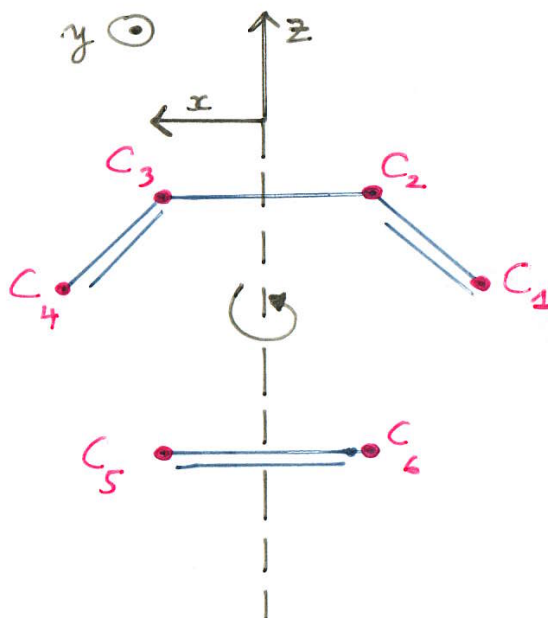
où $\Psi_{A_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 - p_4)$ et $\Psi'_{A_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_2 - p_3)$, et que les énergies orbitales associées sont $\varepsilon_{1a_2} = \alpha - \frac{\beta}{2}(1 - \sqrt{5})$ et $\varepsilon_{2a_2} = \alpha - \frac{\beta}{2}(1 + \sqrt{5})$, respectivement.

f) [2 pts] Considérons maintenant l'éthylène. Montrer, en appliquant la méthode des projecteurs à p_5 , que les orbitales de symétrie normées sont $1b'_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_5 + p_6)$ et $1a'_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_5 - p_6)$. Expliquer pourquoi ce sont les orbitales moléculaires de l'éthylène. Montrer qu'elles sont associées aux énergies $\varepsilon_{1b'_2} = \alpha + \beta$ et

$\varepsilon_{1a'_2} = \alpha - \beta$, respectivement.

- g) [1 pt] Tracer, côte à côte, les diagrammes d'énergies orbitales du butadiène et de l'éthylène. Donner les configurations électroniques fondamentales des deux molécules. On pourra utiliser les valeurs approchées $(1 + \sqrt{5})/2 \approx 1.6$ et $(1 - \sqrt{5})/2 \approx -0.6$ pour placer les niveaux. On rappelle que $\beta < 0$.
- h) [2 pts] Identifier les orbitales dites frontières (HOMO/LUMO) du butadiène et de l'éthylène. Les représenter graphiquement, en utilisant les questions 2. e) et f). Expliquer alors pourquoi, en utilisant la question 2. b), les électrons π du butadiène et de l'éthylène peuvent se répartir dans des orbitales moléculaires décrivant le cyclohexène, c'est-à-dire des orbitales délocalisées sur le butadiène et l'éthylène.

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



| | E | $C_2(z)$ | $\sigma_v(xz)$ | $\sigma_v(yz)$ |
|----------------------|---|----------|----------------|----------------|
| A₁ | 1 | 1 | 1 | 1 |
| A₂ | 1 | 1 | -1 | -1 |
| B₁ | 1 | -1 | 1 | -1 |
| B₂ | 1 | -1 | -1 | 1 |

Exam - Diels-Alder reaction

| a) | E | $C_2(zz)$ | $\sigma_v(xz)$ | $\sigma_v(yz)$ |
|------------|---|-----------|----------------|----------------|
| Γ_b | 4 | 0 | -4 | 0 |
| Γ_e | 2 | 0 | -2 | 0 |

$$\Gamma_b = 2A_2 \oplus 2B_2 \quad \text{and} \quad \Gamma_e = A_2 \oplus B_2$$

b) Molecular orbitals (MOs) in butadiene belong to the A_2 or B_2 irreps. This statement also holds for ethene. Therefore we can imagine that these MOs will be mixed (either in the A_2 or B_2 irreps) so that new MOs (delocalized on both butadiene and ethene molecules) can be created, thus making the reaction in principle possible. Of course we need to look at the electronic configuration of both molecules before we can conclude.

$$\begin{aligned} \hat{P}_{B_2}(p_1) &= 1 \times (p_1) - 1 \times (-p_4) - 1 \times (-p_1) + 1 \times (p_4) \\ &= 2p_1 + 2p_4 \xrightarrow{\text{normalization}} \psi_{B_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 + p_4) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{P}_{B_2}(p_2) &= 1 \times (p_2) - 1 \times (-p_3) - 1 \times (-p_2) + 1 \times (p_3) \\ &= 2p_2 + 2p_3 \xrightarrow{\text{normalization}} \psi'_{B_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_2 + p_3) \end{aligned}$$

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

where

$$\begin{aligned} \langle \psi_{B_2} | \hat{h} | \psi_{B_2} \rangle &= \frac{1}{2} \langle p_1 + p_4 | \hat{h} | p_1 + p_4 \rangle \\ &= \frac{1}{2} (\alpha + 0 + 0 + \alpha) = \alpha \\ \langle \psi'_{B_2} | \hat{h} | \psi'_{B_2} \rangle &= \frac{1}{2} \langle p_2 + p_3 | \hat{h} | p_2 + p_3 \rangle \\ &= \frac{1}{2} (\alpha + \underbrace{\langle p_2 | \hat{h} | p_3 \rangle}_{\beta} + \underbrace{\langle p_3 | \hat{h} | p_2 \rangle}_{\beta} + \alpha) \\ &= \alpha + \beta \end{aligned}$$

$$\text{and } \langle \psi_{B_2} | \hat{h} | \psi'_{B_2} \rangle = \frac{1}{2} \langle p_1 + p_4 | \hat{h} | p_2 + p_3 \rangle = \frac{1}{2} (\beta + 0 + 0 + \beta) = \beta$$

Therefore

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

e) We first check that the MOs are orthonormal

$$\langle 1b_2 | 1b_2 \rangle = \frac{2}{5 + \sqrt{5}} \langle \psi_{B_2} + \frac{(1 + \sqrt{5})}{2} \psi'_{B_2} | \psi_{B_2} + \frac{(1 + \sqrt{5})}{2} \psi'_{B_2} \rangle$$

$$1 + \frac{(1 + \sqrt{5})^2}{4} = \frac{10 + 2\sqrt{5}}{4}$$

$$\Rightarrow \langle 1b_2 | 1b_2 \rangle = 1$$

$$\text{Similarly } \langle 2b_2 | 2b_2 \rangle = \frac{2}{5 - \sqrt{5}} \left[1 + \frac{(1 - \sqrt{5})^2}{4} \right] = 1$$

$$\text{and } \langle 1b_2 | 2b_2 \rangle = \frac{2}{\sqrt{20}} \left(1 + \frac{(1+\sqrt{5})(1-\sqrt{5})}{4} \right) = 0$$

-1

The representation of $[\hat{h}]_{B_2}$ in the MO basis is:

$$\begin{bmatrix} \langle 1b_2 | \hat{h} | 1b_2 \rangle & \langle 1b_2 | \hat{h} | 2b_2 \rangle \\ \langle 1b_2 | \hat{h} | 2b_2 \rangle & \langle 2b_2 | \hat{h} | 2b_2 \rangle \end{bmatrix}$$

$$\text{with } \langle 1b_2 | \hat{h} | 2b_2 \rangle = \frac{2}{\sqrt{20}} \left\langle \psi_{B_2} + \frac{(1+\sqrt{5})}{2} \psi_{B_2}' \mid \hat{h} \mid \psi_{B_2} + \frac{(1-\sqrt{5})}{2} \psi_{B_2}' \right\rangle$$

$$\alpha + \frac{(1-\sqrt{5})}{2} \beta + \frac{(1+\sqrt{5})}{2} \beta + \frac{(1+\sqrt{5})(1-\sqrt{5})}{4} (\alpha + \beta)$$

$$(\alpha + \beta) - (\alpha + \beta) = 0$$

$$\langle 1b_2 | \hat{h} | 1b_2 \rangle = \frac{2}{5+\sqrt{5}} \left[\alpha + 2 \times \frac{(1+\sqrt{5})}{2} \beta + \frac{(1+\sqrt{5})^2}{4} (\alpha + \beta) \right] = \frac{2}{5+\sqrt{5}} \left(\alpha + (1+\sqrt{5})\beta + \frac{(3+\sqrt{5})}{2} (\alpha + \beta) \right)$$

$$= \frac{2}{5+\sqrt{5}} \left(\frac{(5+\sqrt{5})\alpha + \beta(5+3\sqrt{5})}{2} \right)$$

$$= \alpha + \frac{\beta(5+3\sqrt{5})}{5+\sqrt{5}} = \boxed{\alpha + \frac{\beta(1+\sqrt{5})}{2} = \epsilon_{1b_2}}$$

$$\text{Similarly } \langle 2b_2 | \hat{h} | 2b_2 \rangle = \frac{2}{5-\sqrt{5}} \left(\alpha + 2 \times \frac{(1-\sqrt{5})}{2} \beta + \frac{(1-\sqrt{5})^2}{4} (\alpha + \beta) \right) = \frac{2}{5-\sqrt{5}} \left(\frac{(5-\sqrt{5})\alpha + (5-3\sqrt{5})\beta}{2} \right)$$

(3-√5)/2

thus leading to $\langle 2b_2 | \hat{h} | 2b_2 \rangle = \alpha + \frac{(5-3\sqrt{5})}{5-\sqrt{5}} \beta = \boxed{\alpha + \beta \frac{(1-\sqrt{5})}{2}} = \epsilon_{2b_2}$

Representation of \hat{h} in the basis of $1a_2$ and $2a_2$:

← it is not asked in the exam to prove what follows...

$$\begin{bmatrix} \langle 1a_2 | \hat{h} | 1a_2 \rangle & \langle 1a_2 | \hat{h} | 2a_2 \rangle \\ \langle 1a_2 | \hat{h} | 2a_2 \rangle & \langle 2a_2 | \hat{h} | 2a_2 \rangle \end{bmatrix}$$

Note first that the MOs in A_2 are indeed orthonormal.

$$\langle 1a_2 | 1a_2 \rangle = \frac{2}{5-\sqrt{5}} \left(1 + \frac{(1-\sqrt{5})^2}{4} \right) = \frac{2}{5-\sqrt{5}} \cdot \frac{10-2\sqrt{5}}{4} = 1$$

$$\langle 2a_2 | 2a_2 \rangle = \frac{2}{5+\sqrt{5}} \left(1 + \frac{(1+\sqrt{5})^2}{4} \right) = \frac{2}{5+\sqrt{5}} \cdot \frac{10+2\sqrt{5}}{4} = 1$$

$$\langle 1a_2 | 2a_2 \rangle = 0$$

$$\langle 1a_2 | \hat{h} | 2a_2 \rangle = \frac{2}{\sqrt{20}} \left\langle \psi_{A_2} - \frac{(1-\sqrt{5})}{2} \psi_{A_2}' \mid \hat{h} \mid \psi_{A_2} - \frac{(1+\sqrt{5})}{2} \psi_{A_2}' \right\rangle$$

where $\langle \psi_{A_2} | \hat{h} | \psi_{A_2} \rangle = \frac{1}{2} \langle p_1 - p_4 | \hat{h} | p_1 - p_4 \rangle = \frac{1}{2} (2\alpha) = \alpha$

$$\langle \psi_{A_2}' | \hat{h} | \psi_{A_2}' \rangle = \langle \psi_{A_2} | \hat{h} | \psi_{A_2}' \rangle = \frac{1}{2} \langle p_2 - p_3 | \hat{h} | p_1 - p_4 \rangle = \frac{1}{2} (\beta + \beta) = \beta$$

$$\langle \psi_{A_2}' | \hat{h} | \psi_{A_2}' \rangle = \frac{1}{2} \langle p_2 - p_3 | \hat{h} | p_2 - p_3 \rangle = \frac{1}{2} (2\alpha - 2\beta) = \alpha - \beta$$

thus leading to $\langle 1a_2 | \hat{h} | 2a_2 \rangle = \frac{2}{\sqrt{20}} \left(\underbrace{\alpha + \frac{(1+\sqrt{5})(1-\sqrt{5})}{4} (\alpha - \beta)}_{\beta} - \frac{(1+\sqrt{5})}{2} \beta - \frac{(1-\sqrt{5})}{2} \beta \right) = 0$

$$\langle 1a_2 | \hat{h} | 1a_2 \rangle = \frac{2}{5-\sqrt{5}} \left(\alpha - 2 \times \frac{(1-\sqrt{5})}{2} \beta + \frac{(1-\sqrt{5})^2}{4} (\alpha - \beta) \right)$$

$$= \frac{2}{5-\sqrt{5}} \left(\frac{(5-\sqrt{5})}{2} \alpha + \frac{(-5+3\sqrt{5})}{2} \beta \right)$$

$$= \alpha + \frac{(3\sqrt{5}-5)}{5-\sqrt{5}} \beta = \boxed{\alpha - \frac{\beta}{2} (1-\sqrt{5})} = \epsilon_{1a_2}$$

$$\langle 2a_2 | \hat{h} | 2a_2 \rangle = \frac{2}{5+\sqrt{5}} \left(\alpha - \frac{(1+\sqrt{5})}{2} \beta + \frac{(1+\sqrt{5})^2}{4} (\alpha - \beta) \right)$$

$$= \frac{2}{(5+\sqrt{5})} \left(\frac{(5+\sqrt{5})}{2} \alpha + \frac{(-5-3\sqrt{5})}{2} \beta \right)$$

$$= \boxed{\alpha - \frac{\beta}{2} (1+\sqrt{5})} = \epsilon_{2a_2}$$

f) $\Gamma_e = A_2 \oplus B_2$

dimension equals 1 dimension equals 1

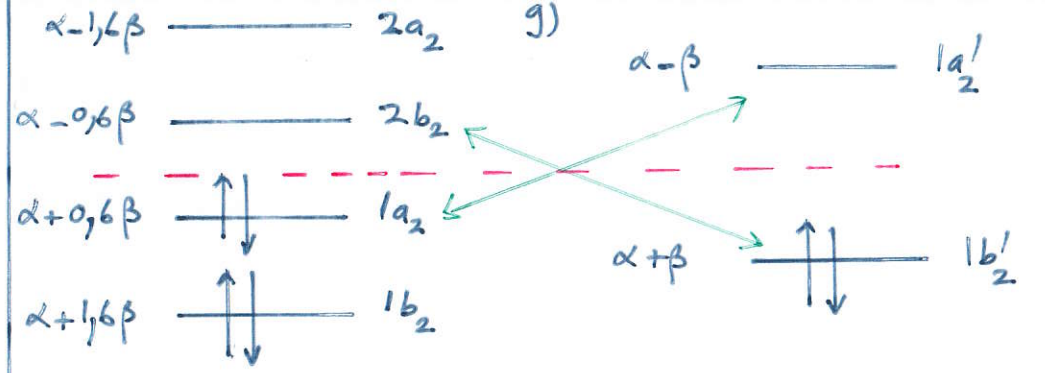
Therefore any orbital belonging to an irrep is a molecular orbital.

$\hat{P}_{A_2}(p_5) = 1 \times (p_5) + 1 \times (-p_6) - 1 \times (-p_5) - 1 \times (p_6)$
 $= 2p_5 - 2p_6 \longrightarrow$ normalization $\boxed{1a_2' = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_5 - p_6)}$

The corresponding orbital energy is $\epsilon_{1a_2'} = \langle 1a_2' | \hat{h} | 1a_2' \rangle$
 $= \frac{1}{2} \langle p_5 - p_6 | \hat{h} | p_5 - p_6 \rangle$
 $= \frac{1}{2} (2\alpha - 2\beta) = \boxed{\alpha - \beta = \epsilon_{1a_2'}}$

$\hat{P}_{B_2}(p_5) = 1 \times (p_5) - 1 \times (-p_6) - 1 \times (-p_5) + 1 \times (p_6)$
 $= 2p_5 + 2p_6 \longrightarrow$ normalization $\boxed{1b_2' = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_5 + p_6)}$

and $\epsilon_{1b_2'} = \langle 1b_2' | \hat{h} | 1b_2' \rangle = \frac{1}{2} (2\alpha + 2\beta) = \boxed{\alpha + \beta = \epsilon_{1b_2'}}$

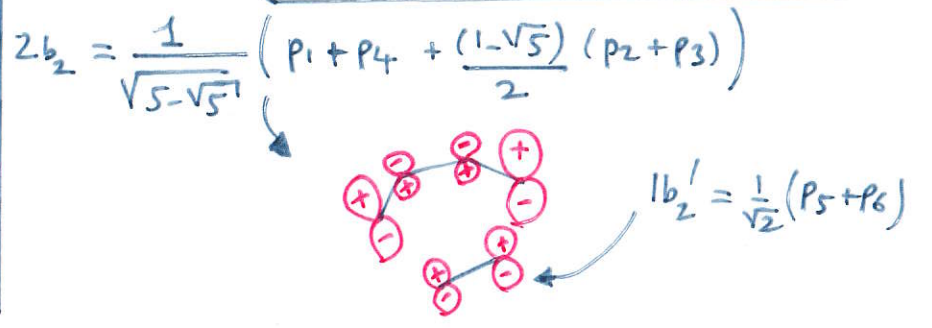
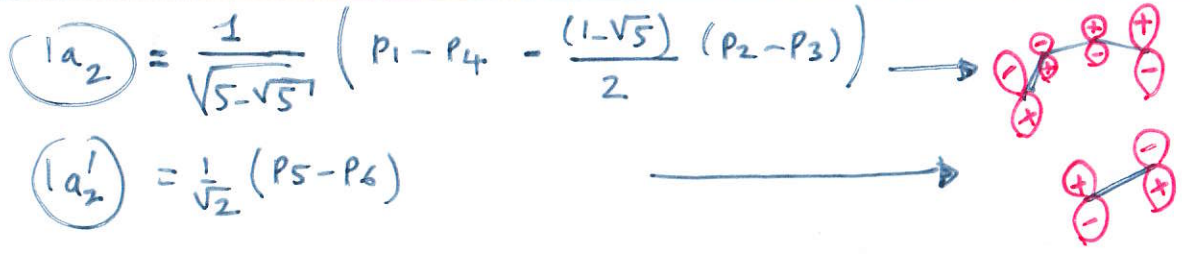


butadiene: $(1b_2)^2 (1a_2)^2$ ethene: $(1b_2')^2$

h) $1a_2$ and $1a_2'$ MOs belong to the same irrep (A_2)
 $1b_2'$ and $2b_2$ MOs also belong to the same irrep (B_2)

It is therefore possible to mix (i.e. take a linear combination of) $1a_2$ with $1a_2'$ and $1b_2'$ with $2b_2$.
 The resulting MOs will be delocalized over the butadiene and ethene molecules \Rightarrow cyclohexene can be formed.

$1a_2, 1a_2', 1b_2'$ and $2b_2$ are the so-called frontier orbitals.



Conclusion: The reaction can occur (heating is of course needed)