

Examen de Mécanique Quantique

Mars 2017

Durée de l'épreuve : 1h45

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] Expliquer brièvement pourquoi, en considérant le cas particulier de deux électrons, la méthode Hartree–Fock repose sur le principe variationnel. Cette méthode prend-t-elle en compte la répulsion entre électrons et, si oui, la description qu'elle en donne est-elle exacte ?
- b) [3 pts] La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) de Kohn et Sham utilise un produit de Hartree pour calculer l'énergie de l'état fondamental de deux électrons interagissants. Ce produit de Hartree est-il la solution exacte de l'équation de Schrödinger décrivant ces deux électrons ? La DFT permet en principe de calculer l'énergie exacte de l'état fondamental. Comment est-ce possible ? Dans la pratique, les méthodes basées sur la DFT donnent-elles toujours de bons résultats ?

2. Problème noté sur 14 points : pourquoi la molécule d'eau est coudée ?

L'objectif du problème est d'expliquer à partir d'un modèle (très) simplifié de la molécule d'eau pourquoi cette dernière est coudée. On ne considérera dans la suite que les électrons $2p$ de l'oxygène (les électrons $1s$ et $2s$ ne seront donc pas décrits explicitement) ainsi que les électrons $1s$ de chaque hydrogène, **soit au total 6 électrons**. On notera $1s_A$ et $1s_B$ les orbitales $1s$ centrées sur les hydrogènes H_A et H_B , respectivement (voir la Figure 1). Les lobes positifs des orbitales $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$ seront orientés dans le sens des axes x , y et z , respectivement. La matrice hamiltonienne de Hückel s'écrit dans la base des orbitales atomiques $\Gamma = \{2p_x, 2p_y, 2p_z, 1s_A, 1s_B\}$, dont on supposera qu'elle est **orthonormée**, comme suit

$$[\hat{h}] = \begin{bmatrix} \alpha & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha & 0 & -\beta & \beta \\ 0 & 0 & \alpha & -\beta_z & -\beta_z \\ 0 & -\beta & -\beta_z & \alpha & \beta \\ 0 & \beta & -\beta_z & \beta & \alpha \end{bmatrix}, \quad (1)$$

où $\beta < 0$ et $\beta_z \leq 0$.

- a) **[2 pts]** On considère dans la suite que la molécule d'eau est coucée et l'on utilise le groupe de symétrie C_{2v} pour décrire sa structure électronique (voir la Figure 1). Écrire la table des caractères des représentations $\Gamma_x = \{2p_x\}$, $\Gamma_y = \{2p_y\}$, $\Gamma_z = \{2p_z\}$ et $\Gamma_s = \{1s_A, 1s_B\}$. En déduire, à l'aide de la Figure 2, la décomposition en représentations irréductibles de $\Gamma = \Gamma_x \oplus \Gamma_y \oplus \Gamma_z \oplus \Gamma_s$.
- b) **[1 pt]** Expliquer pourquoi l'énergie de l'orbitale moléculaire appartenant à la représentation irréductible B_1 vaut $\varepsilon_{1b_1} = \alpha$. L'orbitale correspondante $1b_1$ est-elle vraiment une orbitale "moléculaire" ?
- c) **[3 pts]** Montrer, en appliquant la méthode des projecteurs à $1s_A$, qu'une base orthonormée de la représentation irréductible A_1 est $\left\{2p_z, \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_A + 1s_B)\right\}$ et que, dans cette base, la représentation de l'hamiltonien de Hückel s'écrit

$$[\hat{h}]^{A_1} = \begin{bmatrix} \alpha & -\sqrt{2}\beta_z \\ -\sqrt{2}\beta_z & \alpha + \beta \end{bmatrix}. \quad (2)$$

En déduire, par diagonalisation, que les énergies des orbitales moléculaires dans A_1 sont

$$\varepsilon_{1a_1} = \alpha + \frac{1}{2}(\beta - \sqrt{\beta^2 + 8\beta_z^2}) \text{ et } \varepsilon_{2a_1} = \alpha + \frac{1}{2}(\beta + \sqrt{\beta^2 + 8\beta_z^2}).$$

- d) **[2 pts]** Montrer qu'une base orthonormée de la représentation irréductible B_2 est $\left\{2p_y, \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_A - 1s_B)\right\}$ et que, dans cette base, la représentation de l'hamiltonien de Hückel s'écrit

$$[\hat{h}]^{B_2} = \begin{bmatrix} \alpha & -\sqrt{2}\beta \\ -\sqrt{2}\beta & \alpha - \beta \end{bmatrix}. \quad (3)$$

En déduire que les énergies des orbitales moléculaires dans B_2 sont $\varepsilon_{1b_2} = \alpha + \beta$ et $\varepsilon_{2b_2} = \alpha - 2\beta$. On pourra utiliser directement les résultats de la question 2. c) avec les substitutions $\beta_z \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow -\beta$.

- e) **[2 pts]** Construire, à l'aide des questions 2. b), c) et d), le diagramme d'énergies orbitales de la molécule d'eau. Quelle est la configuration de l'état fondamental pour les 6 électrons décrits dans notre modèle (on rappelle que les électrons $1s$ et $2s$ de l'oxygène ne sont pas pris en compte). Montrer que

l'énergie totale associée vaut $E(\beta_z) = 6\alpha + 3\beta - \sqrt{\beta^2 + 8\beta_z^2}$. **Aide :** pour placer les niveaux on pourra considérer que β_z est très petit devant β et ainsi utiliser l'approximation $\sqrt{\beta^2 + 8\beta_z^2} \approx -\beta - \frac{4\beta_z^2}{\beta}$.

- f) [1 pt] On suppose désormais que la molécule d'eau est linéaire (voir la Figure 1) et l'on utilise le groupe de symétrie D_{2h} pour la décrire (voir la Figure 3). Donner la décomposition en représentations irréductibles de Γ_z et Γ_s (voir la question 2. a)).
- g) [2 pts] Montrer que $1\sigma_g = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_A + 1s_B)$ est une orbitale de symétrie pour la représentation irréductible A_g . L'orbitale $2p_z$ appartient-elle à la même représentation irréductible que $1\sigma_g$ lorsque la molécule est linéaire ? Que peut-on en déduire quant à la valeur du produit scalaire $\langle 2p_z | \hat{h} | 1\sigma_g \rangle$? Exprimer ce dernier en fonction de β_z puis conclure.
- h) [1 pt] Déduire des questions 2. e) et g) que, pour la molécule d'eau, la structure coudée est plus stable que la structure linéaire. Comment pourrait-on améliorer notre modèle afin de donner une description plus réaliste de la structure électronique et ainsi confirmer notre résultat ?

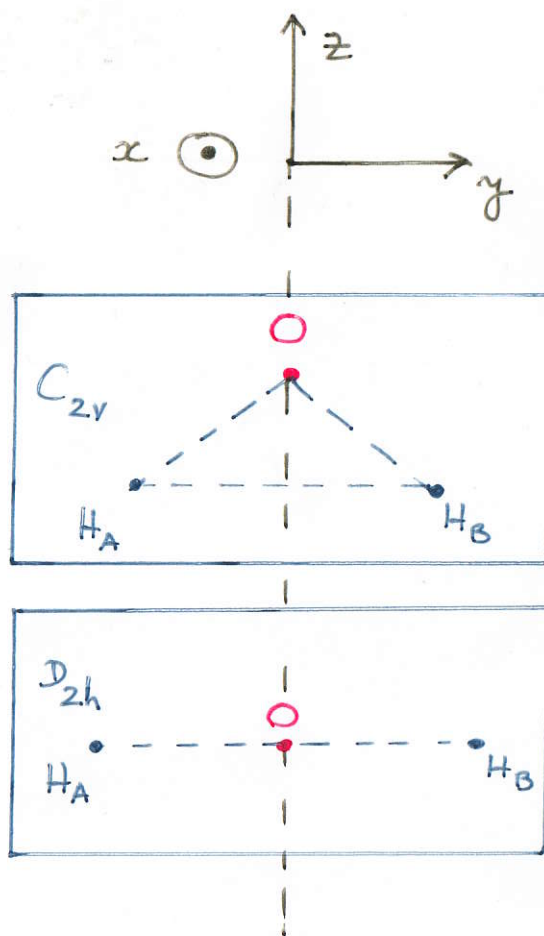


Figure 1: Représentations de la molécule d'eau coudée (C_{2v}) et linéaire (D_{2h}).

	E	C₂ (z)	σ_v(xz)	σ_v(yz)
A₁	1	1	1	1
A₂	1	1	-1	-1
B₁	1	-1	1	-1
B₂	1	-1	-1	1

Figure 2: Table des caractères du groupe C_{2v} .

	E	C₂ (z)	C₂ (y)	C₂ (x)	i	σ (xy)	σ (xz)	σ (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

Figure 3: Table des caractères du groupe D_{2h} .

Exam - Why the water molecule is bent? (2016-2017)

a)	Γ	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
	Γ_x	1	-1	1	$\rightarrow \Gamma_x = B_1$
	Γ_y	1	-1	-1	$\rightarrow \Gamma_y = B_2$
	Γ_z	1	1	1	$\rightarrow \Gamma_z = A_1$
	Γ_s	2	0	0	$\rightarrow \Gamma_s = A_1 \oplus B_2$

Therefore $\Gamma = 2A_1 \oplus 2B_2 \oplus B_1$

b) B_1 appears once in Γ and its dimension equals 1. Therefore the atomic orbital $2p_x$ is the "molecular orbital" in B_1 and its energy equals $E_{1b_1} = \langle 2p_x | \hat{h} | 2p_x \rangle = \alpha$. It is in fact a purely atomic orbital localized on the oxygen atom.

c) $2p_z$ belongs to A_1 . Regarding the $1s$ orbitals on the hydrogen atoms, applying the projection method leads to

$$\hat{P}_{A_1}(1s_A) = 1s_A + 1s_B + 1s_B + 1s_A \xrightarrow{\text{normalization}} \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_A + 1s_B) = 1\sigma_g$$

$$\cdot [\hat{h}]^{A_1} = \begin{bmatrix} \langle 2p_z | \hat{h} | 2p_z \rangle & \langle 2p_z | \hat{h} | 1\sigma_g \rangle \\ \langle 1\sigma_g | \hat{h} | 2p_z \rangle & \langle 1\sigma_g | \hat{h} | 1\sigma_g \rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha & -\sqrt{2}\beta_z \\ -\sqrt{2}\beta_z & \alpha + \beta \end{bmatrix}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\underbrace{\langle 1s_A | \hat{h} | 2p_z \rangle}_{-\beta_z} + \underbrace{\langle 1s_B | \hat{h} | 2p_z \rangle}_{-\beta_z} \right)$$

$$\frac{1}{2} \left(\langle 1s_A + 1s_B | \hat{h} | 1s_A + 1s_B \rangle \right) = \frac{1}{2} (2\alpha + 2\beta)$$

$$\cdot \det([\hat{h}]^{A_1} - \epsilon [\hat{1}]^{A_1}) = \begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & -\sqrt{2}\beta_z \\ -\sqrt{2}\beta_z & (\alpha - \epsilon) + \beta \end{vmatrix} = 0 \quad \text{H}_2\text{O}$$

with $x = \alpha - \epsilon$ it comes $x(x + \beta) - 2\beta_z^2 = 0$

$$\Downarrow \\ x^2 + x\beta - 2\beta_z^2 = 0 \\ \Downarrow$$

$$\alpha = \frac{-\beta \pm \sqrt{\beta^2 + 8\beta_z^2}}{2}$$

$$\Rightarrow \epsilon = \alpha - \frac{1}{2} \left(-\beta \pm \sqrt{\beta^2 + 8\beta_z^2} \right)$$

$$\Rightarrow \epsilon_{1a_1} = \alpha + \frac{1}{2} \left(\beta - \sqrt{\beta^2 + 8\beta_z^2} \right)$$

$$\text{and } \epsilon_{2a_1} = \alpha + \frac{1}{2} \left(\beta + \sqrt{\beta^2 + 8\beta_z^2} \right)$$

d) $2p_y$ belongs to B_2 . Applying the projection method leads to

$$\hat{P}_{B_2}(1s_A) = 1s_A - 1s_B - 1s_B + 1s_A \xrightarrow{\text{normalization}} \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_A - 1s_B) = 1\sigma_u$$

$$[\hat{h}]^{B_2} = \begin{bmatrix} \langle 2p_y | \hat{h} | 2p_y \rangle & \langle 2p_y | \hat{h} | 1\sigma_u \rangle \\ \langle 1\sigma_u | \hat{h} | 2p_y \rangle & \langle 1\sigma_u | \hat{h} | 1\sigma_u \rangle \end{bmatrix}$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\langle 1s_A | \hat{h} | 2p_y \rangle - \langle 1s_B | \hat{h} | 2p_y \rangle \right) \\ & \Downarrow \\ & = \frac{1}{\sqrt{2}} (-\beta - \beta) \end{aligned} \quad \begin{aligned} & \frac{1}{2} (2\alpha - 2\beta) \\ & \Downarrow \\ & [\hat{h}]^{B_2} = \begin{bmatrix} \alpha & -\sqrt{2}\beta \\ -\sqrt{2}\beta & \alpha - \beta \end{bmatrix} \end{aligned}$$

We can use the diagonalization of $[\hat{h}]^{A_1}$ by replacing β_z by β and β by $-\beta$, thus leading to the two energies

$$\epsilon_{1b_2} = \alpha + \frac{1}{2} \left((-\beta) - \sqrt{\beta^2 + 8\beta_z^2} \right) = \alpha - \frac{\beta}{2} - \frac{1}{2} \times 3|\beta| \quad \text{with } |\beta| = -\beta \quad (\beta < 0)$$

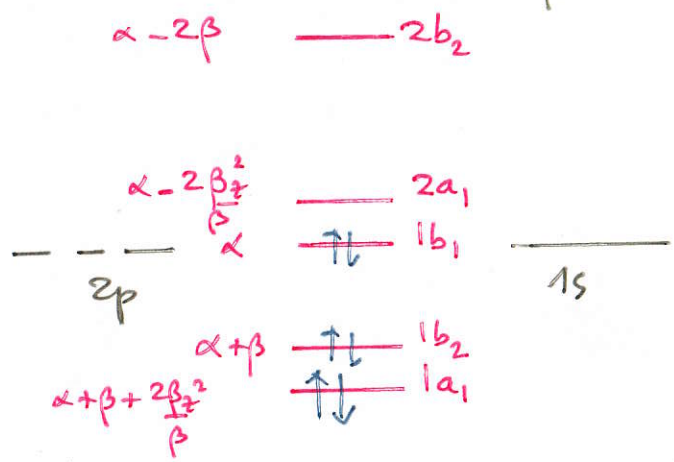
$$= \alpha + \beta$$

and $\epsilon_{2b_2} = \alpha - \frac{\beta}{2} + \frac{3}{2}|\beta| = \alpha - 2\beta$.

e) $\sqrt{\beta^2 + 8\beta_z^2} = |\beta| \sqrt{1 + 8\frac{\beta_z^2}{\beta^2}} \approx -\beta \left(1 + 4\frac{\beta_z^2}{\beta^2} \right) = -\beta - 4\frac{\beta_z^2}{\beta}$
 when $\beta_z \ll \beta$

$$\Rightarrow \epsilon_{1a_1} \approx \alpha + \frac{\beta}{2} - \frac{1}{2} \left(-\beta - 4\frac{\beta_z^2}{\beta} \right) = \alpha + \beta + \frac{2\beta_z^2}{\beta}$$

and $\epsilon_{2a_1} \approx \alpha + \frac{\beta}{2} + \frac{1}{2} \left(-\beta - 4\frac{\beta_z^2}{\beta} \right) = \alpha - \frac{2\beta_z^2}{\beta}$



Ground-state configuration: $(1a_1)^2 (1b_2)^2 (1b_1)^2$

The ground-state energy equals $E(\beta_z) = 2(\epsilon_{1a_1} + \epsilon_{1b_2} + \epsilon_{1b_1})$

thus leading to

$$E(\beta_z) = 2\alpha + \beta - \sqrt{\beta^2 + 8\beta_z^2} + 2(\alpha + \beta) + 2\alpha$$

$$\Rightarrow E(\beta_z) = 6\alpha + 3\beta - \sqrt{\beta^2 + 8\beta_z^2}$$

f)

	E	C ₂ (z)	C ₂ (y)	C ₂ (x)	i	$\sigma(x,y)$	$\sigma(x,z)$	$\sigma(y,z)$	
Γ_x	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	$\rightarrow B_{3u}$
Γ_y	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	$\rightarrow B_{2u}$
Γ_z	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	$\rightarrow B_{1u}$
Γ_s	2	0	2	0	0	2	0	2	

$\rightarrow A_g \oplus B_{2u} \Rightarrow \Gamma = 2B_{2u} \oplus A_g \oplus B_{1u} \oplus B_{3u}$

g). $2p_z \in B_{1u}$. Applying the projection method for A_g leads to

$$\hat{P}_{A_g}(1s_A) = 1s_A + 1s_B + 1s_A + 1s_B + 1s_B + 1s_A + 1s_B + 1s_A$$

normalization $\frac{1}{\sqrt{2}}(1s_A + 1s_B) = 1\sigma_g$

$$\langle 2p_z | \hat{h} | 1\sigma_g \rangle = 0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\underbrace{\langle 2p_z | \hat{h} | 1s_A \rangle}_{-\beta_z} + \underbrace{\langle 2p_z | \hat{h} | 1s_B \rangle}_{-\beta_z} \right)$$

belong to different irreps $\Rightarrow \beta_z = 0$

h) $E(\beta_z) < E(\beta_z = 0)$ according to question 2.e). The model can be improved by describing the 2s electrons explicitly with Hückel or, even better, by performing Hartree-Fock calculations.

energy of the bent molecule (pointing to $E(\beta_z)$)
energy of the linear molecule (pointing to $E(\beta_z = 0)$)