

Examen de Mécanique Quantique

21 mars 2018

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.

- [2 pts] Énoncer (sans le démontrer) le principe variationnel de Rayleigh–Ritz. 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 à l'ozone.

On s'intéresse aux quatre électrons π de l'ozone dont les formes mésomères sont représentées dans la Fig. 1. L'objectif du problème est de comprendre pourquoi les liaisons O-O sont ici plus courtes qu'une liaison simple mais plus longues qu'une liaison double. Pour ce faire on utilisera la méthode de Hückel et la théorie des groupes.

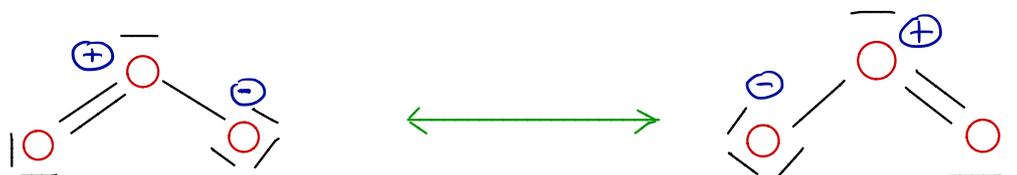


Figure 1: Formes mésomères de l'ozone.

- [1 pt] On choisit le plan xz comme plan de la molécule de sorte que les quatre électrons π sont décrits à l'aide des orbitales $2p_y$ de chaque oxygène. On note p_i l'orbitale $2p_y$ localisée sur l'oxygène O_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) **[1.5 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 pt]** Que vaut l'énergie ε_{a_2} associée à Ψ_{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

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

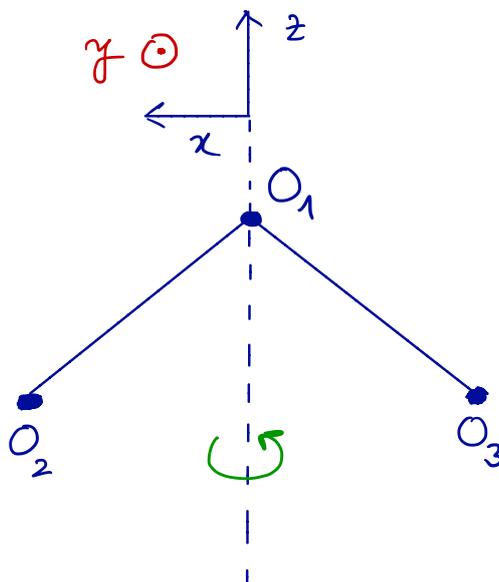
$$b'_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{B_2} - \Psi'_{B_2}) = \frac{1}{2}(\sqrt{2}p_1 - p_2 - p_3),$$

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 quatre électrons π et montrer que l'énergie totale associée vaut $4\alpha + 2\sqrt{2}\beta$.
- i) **[1.5 pts]** Expliquer pourquoi l'orbitale Ψ_{A_2} est *non-liante* (et non pas *anti-liante*). De ce fait, elle ne sera pas prise en compte dans le calcul de l'ordre de liaison. Calculer ce dernier.
- j) **[1 pt]** La distance de liaison O₁-O₂ dans l'ozone vaut 1,278 Å. Commenter ce résultat à la lumière de la question 2. i) et de la Fig. 1 sachant que les liaisons O-O simple et double ont respectivement pour longueur 1.49 Å et 1,21 Å.

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



	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

Exam - Quantum Mechanics - 2017-2018 - S2

See the solution to the 2014-2015 (S2) exam.

h) Ground-state configuration: $(b_2)^2 (a_2)^2$
The total energy equals $2E_{b_2} + 2E_{a_2} = 2(\alpha + \sqrt{2}\beta) + 2\alpha$
 $= 4\alpha + 2\sqrt{2}\beta$.

i) $\psi_{A_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_2 - p_3)$ are NOT centered on neighbors ($\langle p_2 | \hat{h} | p_3 \rangle = 0$)

it is therefore a non-bonding orbital.

• $BO = \frac{\text{nbr of electrons in bonding orbitals} - \text{nbr of electrons in anti-bonding orbitals}}{2}$

$= \frac{2 - 0}{2} = 1$.

Since b_2 is a bonding orbital



j) Single O-O bond: $1,49 \text{ \AA}$

Double " bond: $1,21 \text{ \AA}$

O_1-O_2 bond in ozone: $1,278 \text{ \AA}$ → stronger than a single bond but weaker than a double bond.

According to i) The two O_1-O_2 and O_1-O_3 π bonds count for half of a bond (so that the total B.O. for the π system is $\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$).

We also have single O_1-O_2 and O_1-O_3 σ bonds. In total, both O_1-O_2 and O_1-O_3 bonds have an effective order equal to $1 + \frac{1}{2} = 1,5$.

This is in agreement with the bond distance.