

EXERCICE 1 (3 points)

La molécule étudiée est l'azulène ($C_{10}H_8$) représentée sur la figure 1 et appartient à la symétrie C_{2v}



Figure 1 : azulene

La table de caractère du groupe de symétrie C_{2v} est :

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'		
A_1	1	1	1	1	z	z^2, x^2, y^2
A_2	1	1	-1	-1		xy
B_1	1	-1	1	-1	x	xz
B_2	1	-1	-1	1	y	yz

a) Placer les éléments de symétrie ainsi que les axes (x,y,z) sur la figure 1.

b) La configuration électronique de l'état fondamental S_0 s'écrit :

... $(1b_1)^2(2b_1)^2(1a_2)^2(3b_1)^2(2a_2)^2(4b_1)^0(3a_2)^0$ Donner la symétrie électronique

du premier état excité S_1 qui est défini par une excitation HOMO→(LUMO),

du second état excité S_2 défini par les excitations (HOMO-1)→LUMO et par (HOMO→LUMO+1),

du troisième état excité défini S_3 définit par (HOMO-1)→LUMO+1.

c) Donner les transitions dipolaires électroniques pouvant exister depuis l'état fondamental S_0 ainsi que leurs orientations par rapport à la molécule.

d) Il y a un fort couplage vibronique entre l'état S_1 et l'état fondamental S_0 , donner la symétrie du mode vibrationnel correspondant à ce couplage.

EXERCICE 2 (5 points)

L'acétylène a trois possible géométries :

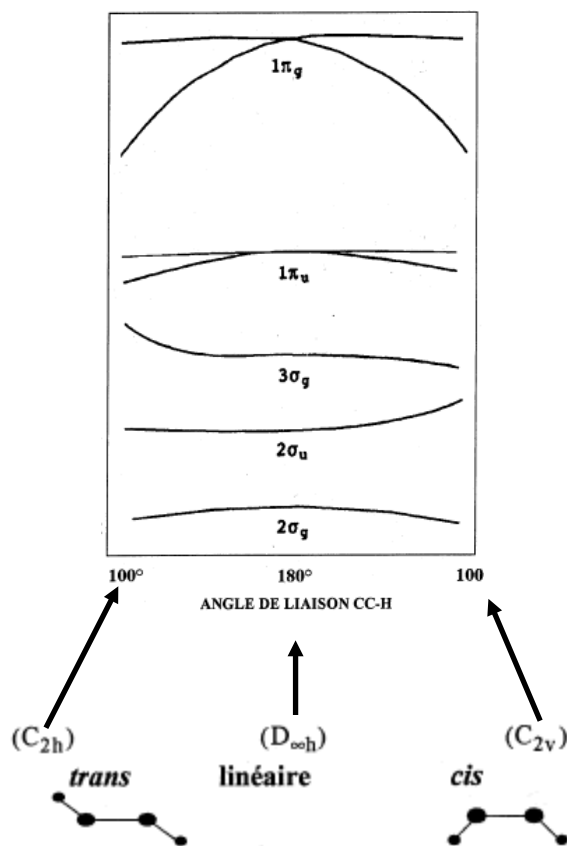
-linéaire définie dans le groupe de symétrie $D_{\infty h}$,

-chaise (*trans*) définie dans le groupe de symétrie C_{2h}

-bateau (*cis*) définie dans le groupe de symétrie C_{2v}

La figure 2 donne les énergies des orbitales moléculaires en fonction de l'angle de pliage CC-H.

- Spécifier les changements d'axe entre les trois groupes de symétrie. Par exemple : en C_{2h} l'axe z est choisi perpendiculaire à la triple liaison carbone.
- En vous aidant des tables de caractères des 3 groupes concernés, donner les symétries des orbitales moléculaires σ^+ (ungerade et gerade) en symétrie C_{2v} et C_{2h} en expliquant pourquoi.
- L'orbitale moléculaire π_u lors de la réduction de symétrie a une trace en C_{2v} de $[2 \ 0 \ 2 \ 0]$ et en C_{2h} de $[2 \ 0 \ -2 \ 0]$. A partir de ces traces donner la symétrie des deux orbitales en C_{2v} et en C_{2h} issues de la réduction de symétrie.



Character table for C_{2h} point group

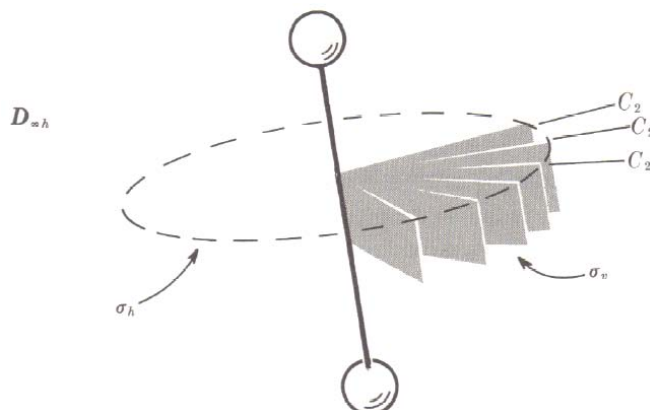
	E	$C_2(z)$	i	σ_h	linear, rotations	quadratic
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x, y	

 Character table for C_{2v} point group

	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	linear, rotations	quadratic
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

 Character table for $D_{\infty h}$ point group

	E	$2C_\infty$	...	$\infty\sigma_v$	i	$2S_\infty$	...	$\infty C_2'$	linear functions, rotations	quadratic
$A_{1g} = \Sigma_g^+$	1	1	...	1	1	1	...	1		x^2+y^2, z^2
$A_{2g} = \Sigma_g^-$	1	1	...	-1	1	1	...	-1	R_z	
$E_{1g} = \Pi_g$	2	$2\cos(\varphi)$	...	0	2	$-2\cos(\varphi)$	...	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
$E_{2g} = \Delta_g$	2	$2\cos(2\varphi)$	...	0	2	$2\cos(2\varphi)$	...	0		(x^2-y^2, xy)
$E_{3g} = \Phi_g$	2	$2\cos(3\varphi)$	...	0	2	$-2\cos(3\varphi)$	...	0		
...	...	...	...	...	...	...	...	...		
$A_{1u} = \Sigma_u^+$	1	1	...	1	-1	-1	...	-1	z	
$A_{2u} = \Sigma_u^-$	1	1	...	-1	-1	-1	...	1		
$E_{1u} = \Pi_u$	2	$2\cos(\varphi)$	...	0	-2	$2\cos(\varphi)$	...	0	(x, y)	
$E_{2u} = \Delta_u$	2	$2\cos(2\varphi)$	...	0	-2	$-2\cos(2\varphi)$	...	0		
$E_{3u} = \Phi_u$	2	$2\cos(3\varphi)$	...	0	-2	$2\cos(3\varphi)$	...	0		
...	...	...	...	...	...	...	...	...		



PROBLEME (12 points)

Représentations adiabatique et diabatique pour un complexe de Van der Waals à une dimension

Les parties I et II peuvent être traitées de façon indépendante.

Un formulaire à la fin de l'énoncé donne les éléments de matrice de l'oscillateur harmonique qui peuvent être utiles.

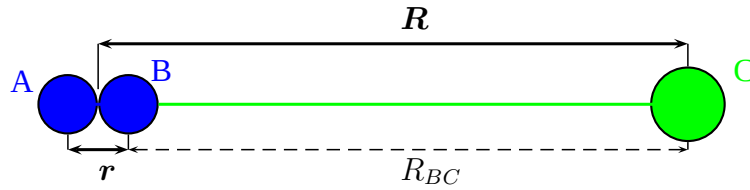


FIG. 1 – Coordonnées r et R pour le complexe de Van der Waals $AB \cdots C$. r est la distance entre les atomes A et B, R est la distance entre le centre de masse de AB et l'atome C. Les atomes A et B sont identiques. R_{BC} n'est qu'une coordonnée auxiliaire, c'est la distance entre les atomes B et C, avec $R_{BC} = R - r/2$.

On s'intéresse au complexe de Van der Waals, supposé ici linéaire, composé d'une molécule diatomique AB et d'un atome de gaz rare C. L'atome C est lié par l'interaction avec B, on néglige son interaction avec A. Les coordonnées sont représentées sur la Figure 1. La liaison AB étant beaucoup plus énergétique que la liaison BC, les mouvements selon r sont beaucoup plus rapides que ceux en R . Par analogie avec le problème électrons-noyaux vu en cours, on examine ici la solution du problème dans les représentations adiabatique et diabatique pour le mouvement en r .

L'hamiltonien total s'écrit

$$H = H_r + T_R \quad \text{où} \quad H_r = T_r + V(r) + W(r, R) \quad (1)$$

Dans ces équations, T_r est l'opérateur d'énergie cinétique en r et T_R celui en R , donnés par

$$T_r = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \quad T_R = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \quad (2)$$

où $\mu = M_A M_B / (M_A + M_B) = M_A / 2$ est la masse réduite associée à la coordonnée r et $m = (M_A + M_B) M_C / (M_A + M_B + M_C) = 2 M_A M_C / (2 M_A + M_C)$ celle associée à R .

Les potentiels sont supposés harmoniques. $V(r)$ est le potentiel pour la molécule AB isolée, et $W(r, R)$ le potentiel d'interaction entre B et C:

$$V(r) = -d_e + \frac{k}{2}(r - r_e)^2 \quad W(r, R) = -D_e + \frac{K}{2}(R_{BC} - R_{BC}^e)^2 \quad (3)$$

où d_e et D_e sont les énergies des minimum, r_e et R_{BC}^e les distances d'équilibre et k et K les constantes de force des oscillateurs en r et R_{BC} , respectivement.

Question préalable : En remplaçant R_{BC} par sa valeur en fonction de R et r , écrire W en fonction de r , R , r_e et R_e . Le résultat doit être sous la forme

$$W(r, R) = -D_e + A(R - R_e)^2 + B(r - r_e)^2 + C(R - R_e)(r - r_e) \quad (4)$$

I. Représentation adiabatique:

On cherche les fonctions d'onde qui diagonalisent H_r , qui sont les fonctions *adiabatiques* en r :

$$H_r \phi_n^a(r; R) = U_n^a(R) \phi_n^a(r; R) \quad (5)$$

1. En mettant $V(r) + W(r, R)$ sous une forme harmonique en $(r - \tilde{r}_e)$ où $\tilde{r}_e$ est à déterminer, déduire les valeurs de $U_n^a(R)$. Montrer qu'elles sont de la forme

$$U_n^a(R) = -d_e - D_e + (n + 1/2)\hbar\tilde{\omega} + \frac{\tilde{K}}{2}(R - R_e)^2 \quad (6)$$

2. Dans le cadre de l'approximation Born-Oppenheimer appelée ici improprement adiabatique, les fonctions d'onde $G_{nv}^a(R)$ pour le mouvement en R sont solutions de

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + U_n^a(R) \right\} G_{nv}^a(R) = E_{nv}^a G_{nv}^a(R) \quad (7)$$

- Quelle est la nature des approximations Born-Oppenheimer et adiabatique?
- Donner les énergies E_{nv}^a des niveaux adiabatiques.

II. Représentation diabatique:

1. Rappeler ce qu'est une représentation diabatique pour les électrons dans le problème de la molécule diatomique.
2. On choisit ici comme représentation diabatique pour la coordonnée r les fonctions $\phi_n^d(r)$ solutions de h_r

$$h_r \phi_n^d(r) = [-d_e + \hbar\omega(n + 1/2)] \phi_n^d(r) \quad \text{où} \quad h_r = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V(r) \quad (8)$$

Calculer les éléments $U_{n',n}^d$ de la matrice de H_r dans cette base.

3. Dans le cadre de l'approximation *diabatique* associée à cette représentation diabatique, la fonction d'onde totale s'écrit

$$\Psi_{nv}^d(R) = \phi_n^d(r) G_{nv}^d(R) \quad (9)$$

où les $G_{nv}^d(R)$ sont les solutions du mouvement en R définies par

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + U_{nn}^d(R) \right\} G_{nv}^d(R) = E_{nv}^d G_{nv}^d(R) \quad (10)$$

Déterminer les valeurs des énergies E_{nv}^d .

III. Couplages et corrections des énergies:

Les parties A et B sont indépendantes.

III.A. En représentation diabatique :

1. Quelle est la nature des couplages entre niveaux dans la représentation diabatique?
2. Calculer la correction au 2^{ème} ordre de perturbation des énergies diabatiques.
3. Montrer, en effectuant un développement limité au 1^{er} ordre en K/k des énergies adiabatiques et des énergies diabatiques corrigées, qu'elles sont égales à cet ordre du développement.

III.B. En représentation adiabatique :

1. À quoi est dû le couplage entre niveaux adiabatiques?
2. On définit

$$\mathcal{T}_{n',n}^{(1)} = \langle \phi_{n'}^a | \frac{\partial \phi_n^a}{\partial R} \rangle_r \quad \text{et} \quad \mathcal{T}_{n',n}^{(2)} = \langle \phi_{n'}^a | \frac{\partial^2 \phi_n^a}{\partial R^2} \rangle_r \quad (11)$$

Montrer que $\mathcal{T}_{n,n'}^{(1)} = -(\mathcal{T}_{n',n}^{(1)})^*$; en déduire que $\mathcal{T}_{n,n}^{(1)} = 0$.

3. En utilisant le commutateur $[\partial/\partial R, H_r]$, montrer que

$$\mathcal{T}_{n',n}^{(1)} = \frac{\langle \phi_{n'}^a | \frac{\partial H_r}{\partial R} | \phi_n^a \rangle_r}{U_n^a(R) - U_{n'}^a(R)} \quad (12)$$

4. Calculer $\mathcal{T}_{n',n}^{(1)}$ pour ce problème.
5. Montrer que

$$\mathcal{T}_{n',n}^{(2)} = \frac{\partial \mathcal{T}_{n',n}^{(1)}}{\partial R} + \sum_{n''} \mathcal{T}_{n',n''}^{(1)} \mathcal{T}_{n'',n}^{(1)} \quad (13)$$

6. Calculer $\mathcal{T}_{n',n}^{(2)}$ pour ce problème.
7. Calculer la correction adiabatique $\Delta E_{nv}^a(\mathcal{T}^{(2)})$ à l'énergie E_{nv}^a due à $\mathcal{T}^{(2)}$ à l'ordre 1 de la théorie des perturbations
8. Calculer la correction adiabatique $\Delta E_{nv}^a(\mathcal{T}^{(1)})$ à l'énergie E_{nv}^a due à $\mathcal{T}^{(1)}$ à l'ordre 2 de la théorie des perturbations.
9. Montrer qu'elles sont toutes les deux d'ordre 2 (ou plus) en K/k .

Données utiles : *Éléments de matrice de l'oscillateur harmonique :*

$$H_{\text{harm}} = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{K}{2}(X - X_e)^2 \quad \text{avec} \quad \omega = \sqrt{\frac{K}{M}} \quad (14)$$

$$\langle v+1 | X - X_e | v \rangle = \left(\frac{\hbar}{2M\omega} \right)^{1/2} \sqrt{v+1} \quad \langle v-1 | X - X_e | v \rangle = \left(\frac{\hbar}{2M\omega} \right)^{1/2} \sqrt{v}$$

$$\langle v' | X - X_e | v \rangle = 0 \quad \text{si} \quad v' \neq v \pm 1$$

$$\langle v+2 | (X - X_e)^2 | v \rangle = \frac{\hbar\omega}{2K} \sqrt{(v+1)(v+2)} \quad \langle v | (X - X_e)^2 | v \rangle = \frac{\hbar\omega}{K} (v + 1/2)$$

$$\langle v-2 | (X - X_e)^2 | v \rangle = \frac{\hbar\omega}{2K} \sqrt{v(v-1)} \quad \langle v' | (X - X_e)^2 | v \rangle = 0 \quad \text{si} \quad v' \neq v, v \pm 2$$

$$\langle v+1 | \frac{\partial}{\partial X} | v \rangle = - \left(\frac{M\omega}{2\hbar} \right)^{1/2} \sqrt{v+1} \quad \langle v-1 | \frac{\partial}{\partial X} | v \rangle = \left(\frac{M\omega}{2\hbar} \right)^{1/2} \sqrt{v}$$

$$\langle v' | \frac{\partial}{\partial X} | v \rangle = 0 \quad \text{si} \quad v' \neq v \pm 1$$

(15)