

CUST GENIE PHYSIQUE 2IEME ANNEE

Mécanique quantique

mars 2001

2 heures

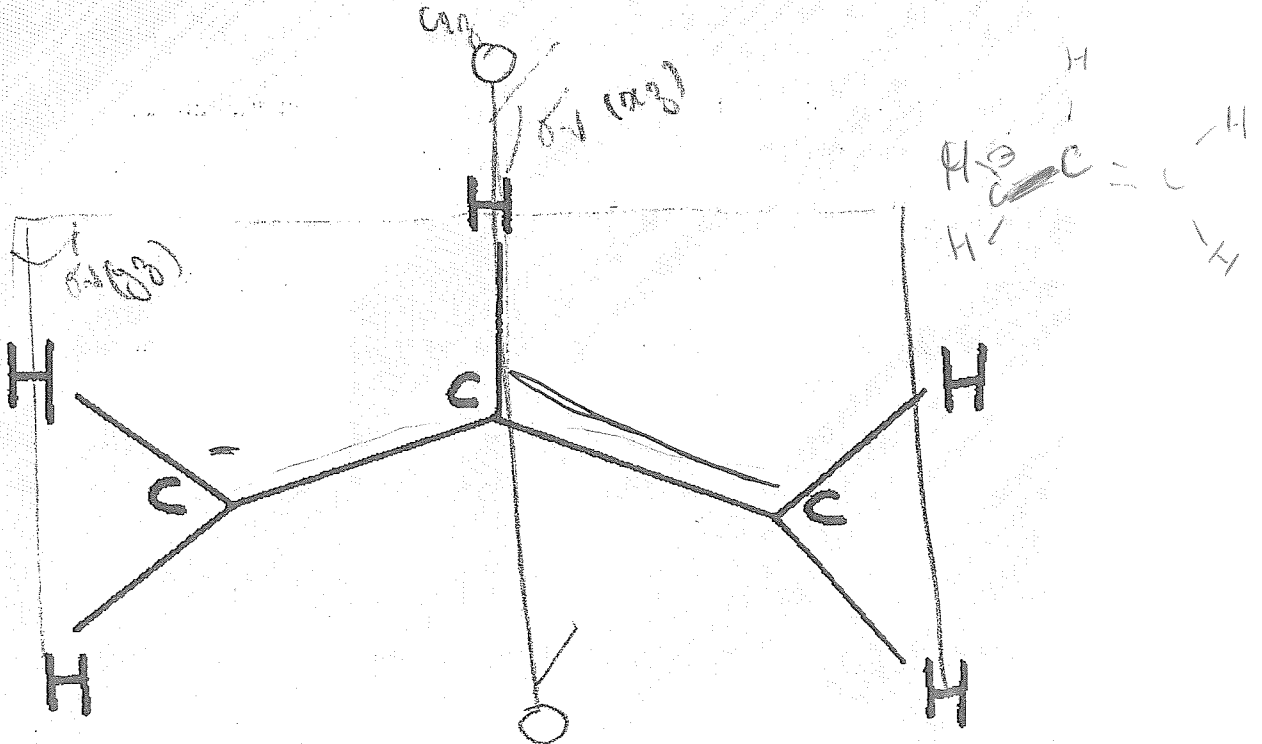
Aucun document autorisé.

La question 3 vaut 4 points. La solution peut être donnée en contre-partie de ces points.

Liaison à trois centres.

Il y a de nombreuses molécules pour lesquelles 3 atomes sont considérés comme une entité indivisible. Les électrons peuvent être délocalisés sur la structure des trois atomes.

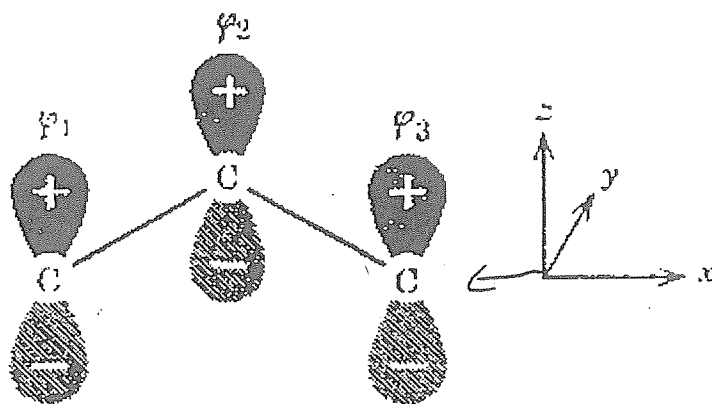
On considère l'ion allyle $[H_2CCHCH_2]^+$ qui est une partie d'une molécule plus grande.



1] Quels sont les éléments de symétrie et quel est le groupe ponctuel de l'ion ?

2] Combien y a-t-il de classes? En déduire le nombre de représentations irréductibles et leurs dimensions. Combien le tableau de caractères contient-il de lignes et de colonnes?

3] La figure ci-après donne la structure des orbitales $p\pi$:



Pourquoi, comme indiqué dans le cours, n'est-il pas nécessaire de tenir compte du plan des atomes? Montrer que cela n'implique plus que la présence d'un seul élément de symétrie, en plus de l'identité.

Ce groupe est appelé C_s et son tableau de caractères est un des plus petits. On demande de l'établir en précisant bien les considérations mathématiques.

4] On demande de considérer les translations x, y, z ainsi que les rotations $\bar{R}_x, \bar{R}_y,$ et \bar{R}_z en tant que base des représentations irréductibles et de les placer correctement dans une autre colonne du tableau de C_s .

5] On appelle les atomes de carbone C_A, C_B, C_C . On applique la procédure vue en cours pour l'étude des liaisons π de cet ion combinaison linéaire des O.A.. Trouver la représentation réductible correspondante. Effectuer la décomposition en R.I.

6] Combien y a-t-il d'orbitales « partenaires » φ_i ? Les écrire. Montrer que $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij} = S$.

7] On pose les notations habituelles:

$$\alpha = \langle \varphi_i | H | \varphi_i \rangle$$

$$\beta \delta_{i,j\pm 1} = \langle \varphi_i | H | \varphi_j \rangle$$

Trouver le déterminant séculaire et le résoudre pour obtenir les niveaux d'énergie de cet ion.

8] Trouver les orbitales moléculaires. Mettre sur un graphique les résultats des deux dernières questions. Positionner les électrons intervenant dans les liaisons sur les niveaux d'énergie, donner la valeur du niveau fondamental de l'ion allyle $\text{H}_2\ddot{\text{C}} - \text{CH} = \text{CH}_2$.