EXERCICE II.A

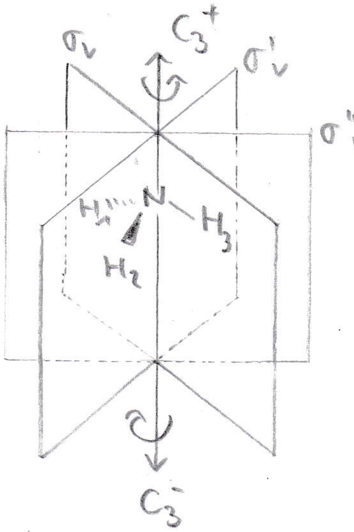
C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ	$\chi(E)$	$\chi(C_3)$	$\chi(\sigma_v)$

$\longrightarrow$

		classe des rotation C_3		classe des réflexion σ_v		
C_{3v}	E	C_3^+	C_3^-	σ_v	σ_v'	σ_v''
Γ	$\chi(E)$	$\chi(C_3)$	$\chi(C_3)$	$\chi(\sigma_v)$	$\chi(\sigma_v)$	$\chi(\sigma_v)$

Γ : représentation du groupe C_{3v} dans la base $\{N, H_1, H_2, H_3\}$

base : $\{N, H_1, H_2, H_3\}$ $\longrightarrow$ vecteur : $\begin{bmatrix} N \\ H_1 \\ H_2 \\ H_3 \end{bmatrix}$

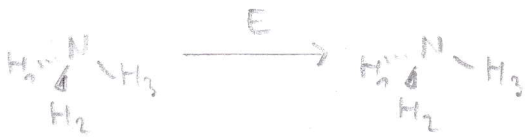


C_3^+ : rotation dans le sens anti-horaire

C_3^- : rotation dans le sens horaire

		liaisons
σ_v :	contient	$N-H_1$
σ_v' :	"	$N-H_2$
σ_v'' :	"	$N-H_3$

IDENTITE E



"réalité"

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} N \\ H_1 \\ H_2 \\ H_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} N \\ H_1 \\ H_2 \\ H_3 \end{bmatrix}$$

"mathématiques"

matrice représentant l'opération E

$\chi(E)$: charactère de l'opération E

$\Rightarrow$ trace de la matrice (somme des élément diagonaux)

$\chi(E) = 4$

ROTATIONS C_3^+ ET C_3^-

regardez les permutations effectuées par la rotation !

$N \to N$

$H_1 \to H_3$

$H_2 \to H_1$

$H_3 \to H_2$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} N \\ H_1 \\ H_2 \\ H_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} N \\ H_3 \\ H_1 \\ H_2 \end{bmatrix}$$

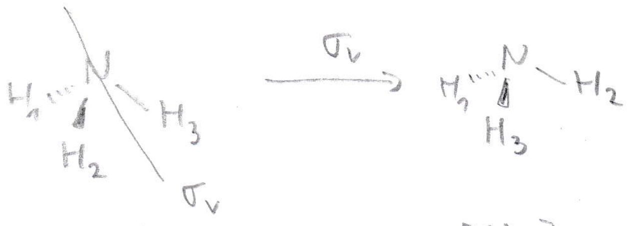
1. partir de la matrice identité E
2. permutations dans le vecteur à droite = permutations des lignes (ou colonnes) dans la matrice

$\chi(C_3^+) = 1$

C_3^+ et C_3^- appartiennent à une m̂ classe

donc : $\chi(C_3^+) = \chi(C_3^-) = \chi(C_3) = 1$

RÉFLEXIONS σ_v, σ_v' ET σ_v''



$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} N \\ H_1 \\ H_2 \\ H_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} N \\ H_1 \\ H_3 \\ H_2 \end{bmatrix}$$

$\chi(\sigma_v) = 2$ $\quad$ $\underbrace{\chi(\sigma_v) = \chi(\sigma_v') = \chi(\sigma_v'')}_{\text{appartiennent à une m̂ classe}} = 2$

RÉSUMÉ :

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ	4	1	3

$\Gamma = 2A_1 \oplus E$

⚠ On constate que les permutations dans les matrices ne concernent que les atomes qui bougent lors des opérations de symétrie. En plus, les "1" ne plus sur la diagonale des matrices après chaque opération => donc les atomes qui bougent ne contribuent pas à la trace de la matrice et la trace est égale au nombre d'atomes invariants lors de chaque opération

=> il suffit de regarder les nombres d'atomes invariants lors de chaque opération de symétrie pour trouver le caractère χ.

(ce n'est pas une règle générale! Elle marche pour les orbitales s et les atomes à cause de leur symétrie sphérique)

EXERCICE II.B

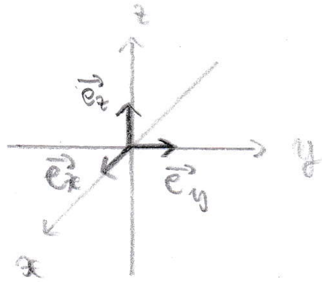
base orthonormé de $\mathbb{R}^3$

$\downarrow$

espace 3D

exemples :

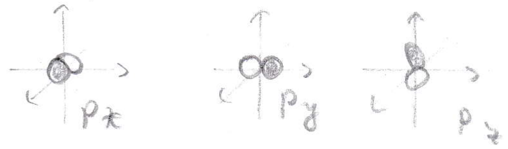
- vecteurs unitaires d'un repère cartésien



normés orthogonaux : $\vec{e}_i \cdot \vec{e}_j = \delta_{ij}$ $\begin{cases} i = x, y, z \\ j = x, y, z \end{cases}$

$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 \text{ si } i = j \\ 0 \text{ si } i \neq j \end{cases}$

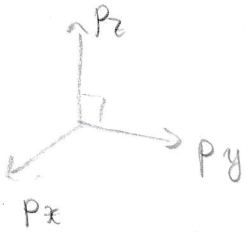
- orbitales atomique p_x, p_y, p_z



les orbitales p se comportent de la m façon que les vecteurs unitaires du repère cartésien

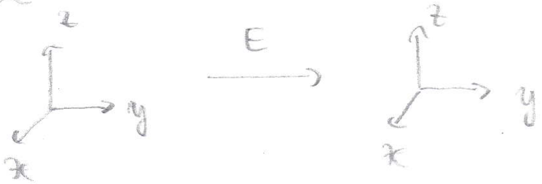
$\downarrow$

on peut les représenter la base $\{p_x, p_y, p_z\}$ comme des vecteur



normés et orthogonaux : $\langle p_i | p_j \rangle = \delta_{ij}$

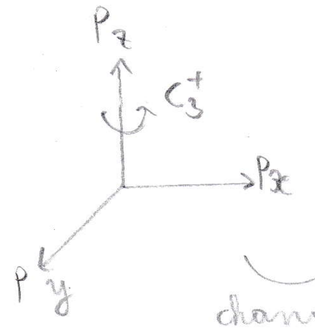
IDENTITÉ E :



$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{bmatrix}$$

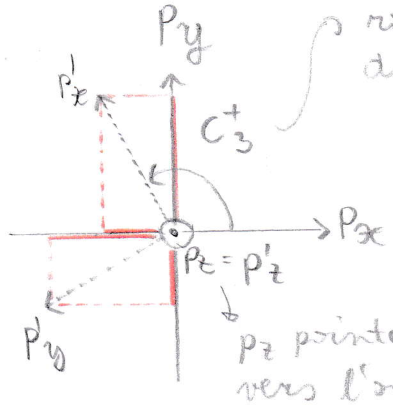
$\chi(E) = 3$

ROTATIONS C_3^+ ET C_3^- :



$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix}$$

changer de perspective
↓
regarder le long de l'orbitale p_z



rotation de 120° / $\frac{2\pi}{3}$ rad dans le sens anti-horaire

p_z pointe vers l'avant hors du plan

il faut projeter p'_x, p'_y et p'_z sur les anciens axes P_x, P_y et P_z ⚠

$$\begin{bmatrix} p'_x \\ p'_y \\ p'_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos(\frac{2\pi}{3})\,p_x + \sin(\frac{2\pi}{3})\,p_y \\ \cos(\frac{2\pi}{3}+\frac{\pi}{2})\,p_x + \sin(\frac{2\pi}{3}+\frac{\pi}{2})\,p_y \\ p_z \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} \cos(\frac{2\pi}{3})\,p_x + \sin(\frac{2\pi}{3})\,p_y \\ -\sin(\frac{2\pi}{3})\,p_y + \sin(\frac{2\pi}{3}+\frac{\pi}{3})\,p_y \\ p_z \end{bmatrix}$$

$\cos(\frac{2\pi}{3}) = -\frac{1}{2}$

$\sin(\frac{2\pi}{3}) = \frac{\sqrt{3}}{2}$

en plus :

$\cos(\frac{2\pi}{3}+\frac{\pi}{3}) = -\sin(\frac{2\pi}{3}) = -\frac{\sqrt{3}}{2}$

$\sin(\frac{2\pi}{3}+\frac{\pi}{3}) = \cos(\frac{2\pi}{3}) = \frac{1}{2}$

donc :

$$\begin{bmatrix} \cos(\frac{2\pi}{3}) & \sin(\frac{2\pi}{3}) & 0 \\ -\sin(\frac{2\pi}{3}) & \cos(\frac{2\pi}{3}) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos(\frac{2\pi}{3})\,p_x + \sin(\frac{2\pi}{3})\,p_y \\ -\sin(\frac{2\pi}{3})\,p_x + \cos(\frac{2\pi}{3})\,p_y \\ p_z \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1/2\,p_x + \sqrt{3}/2\,p_y \\ -\sqrt{3}/2\,p_x - 1/2\,p_y \\ p_z \end{bmatrix}$$

trace $\chi(C_3^+) = 0$ $\chi(C_3^-) = 0$ m̂ chose $\theta = -\frac{2\pi}{3} \rightarrow C_3^-$

matrice de rotation :

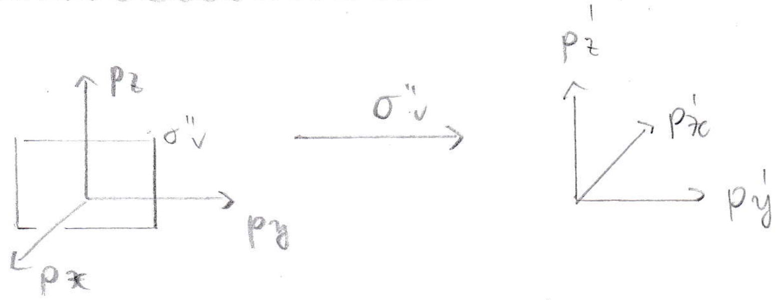
$$\begin{bmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

ou $\theta = \frac{2\pi}{3}$

$\theta = \frac{\pi}{4} \rightarrow C_4^+$ dans le groupe C_{4v}

$\theta = \frac{\pi}{3} \rightarrow C_6^+$ dans le groupe C_{6v} etc....

OPÉRATIONS σ_v, σ'_v ET σ''_v :



$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p'_x \\ p'_y \\ p'_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -p_x \\ p_y \\ p_z \end{bmatrix}$$

$\chi(\sigma_v) = 1$

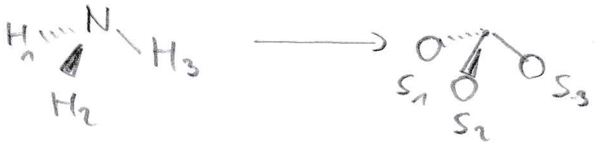
RÉSUMÉ :

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ	3	0	1

$\Gamma = A_1 \oplus E$

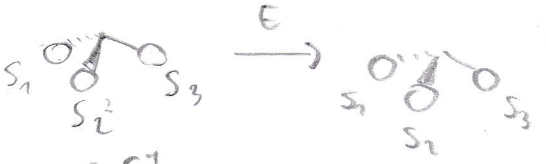
EXERCICE II.C

CLOA : combinaison(s) d'orbitales atomique orthonormée $\langle s_i | s_j \rangle = \delta_{ij}$

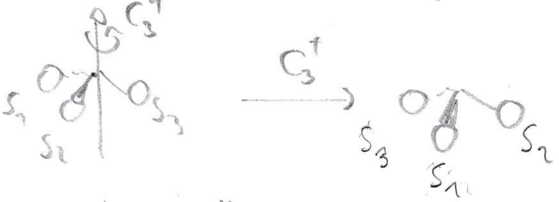


base : $\{s_1, s_2, s_3\} \rightarrow \begin{bmatrix} s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{bmatrix}$

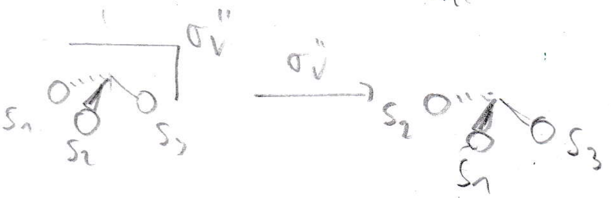
les 3 orbitales s du fragment H_3 de NH_3 se comporte de la m façon que les atomes H



$\chi(E) = 3$



$\chi(C_3) = 0$



$\chi(\sigma_v) = 1$

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ	3	0	1

$\Gamma = A_1 \oplus E$

1 CLOA : A_1

2 CLOA : E $\rightarrow$ 2 CLOAs dégénérées

C_{3v}	E	C_3^+	C_3^-	σ_v	σ_v'	σ_v''	
A_1	1	1	1	1	1	1	✓
A_2	1	1	1	-1	-1	-1	X
E	2	-1	-1	0	0	0	✓
s_1	s_1	s_3	s_2	s_1	s_3	s_2	Γ_1
s_2	s_2	s_1	s_3	s_3	s_2	s_1	Γ_2

1. prenez les orbitales s et appliquer tous les opérations de symétrie
2. faites les multiplications
$\varphi_1' = \Gamma_1 \cdot A_1$ et $\varphi_2' = \Gamma_1 \cdot E$
$\varphi_3' = \Gamma_2 \cdot E$
3. pour A_1 : normaliser φ_1'
pour E : dégénérescence !
il faut prendre des combinaisons linéaires de φ_2' et φ_3'

$\varphi_2 = \varphi_2' + \varphi_3'$

$\varphi_3 = \varphi_2' - \varphi_3'$

[il faut que les CLOAs soient orthonormées $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$

ce n'est pas le cas pour φ_2' et φ_3' $\langle \varphi_2' | \varphi_3' \rangle \neq 0$

donc il faut construire des CLOAs orthonormé en prenant la somme et la différence de φ_2' et φ_3']

A_1 : $\varphi_1' = N\{2s_1 + 2s_2 + 2s_3\}$

normalisation :

$\langle \varphi_1' | \varphi_1' \rangle = 1 \Leftrightarrow N = \frac{1}{2\sqrt{3}}$

[rappel : $\langle s_i | s_j \rangle = \delta_{ij}$]

$\Rightarrow \varphi_1' = \varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}\{s_1 + s_2 + s_3\}$

E : $\varphi_2' = \{2s_1 - s_3 - s_2\}$

$\varphi_3' = \{2s_2 - s_1 - s_3\}$

N : facteur de normalisation

E :

$$\psi_2 = \psi'_2 + \psi'_3 = N\{ s_1 + s_2 - 2s_3 \}$$

normalisation :

$$\langle \psi_2 | \psi_2 \rangle = 1 \iff N^2 = \frac{1}{\sqrt{6}} \Rightarrow \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}\{s_1 + s_2 - 2s_3\}$$

$$\psi_3 = \psi_2 - \psi'_3 = \{3s_1 - 3s_2\}$$

$$N^2 \langle \psi_3 | \psi_3 \rangle = 1 \iff N = \frac{1}{3\sqrt{2}} \Rightarrow \psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}\{s_1 - s_2\}$$

RÉSUMÉ :

CLOAs pour le fragment H_3 de NH_3

$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}\{ s_1 + s_2 + s_3 \}$ 

$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}\{ s_1 + s_2 - 2s_3 \}$ 

$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}\{ s_1 - s_2 \}$ 

$\downarrow$

$$\begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{2}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{bmatrix}$$

$\downarrow$

matrice unitaire U qui transforment les OAs en CLOAs

pour transformer les CLOAs à nouveau en OAs il faut multiplier le vecteur des CLOAs par l'inverse de U

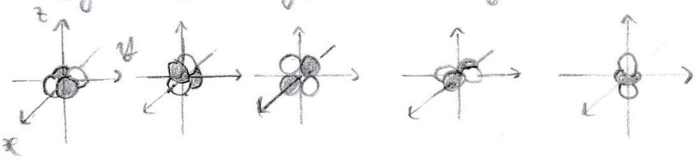
ici : U est unitaire donc $U^{-1} = U^T$ $\rightarrow$ transposée de U

orbitales p de l'azote : p_x p_y p_z

→ voir exercice II.B

base : $\{d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, 3z^2-y^2\}$

orbitales d de l'azote : d_{xy} d_{xz} d_{yz} $d_{x^2-y^2}$ d_{3z^2-1}



ROTATIONS C_3^+ ET C_3^-

$\langle d_i | d_j \rangle = \delta_{ij}$

$$\begin{bmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1/2\, x + \sqrt{3}/2\, y \\ -\sqrt{3}/2\, x - 1/2\, y \\ z \end{bmatrix}$$

$$C \cdot \begin{bmatrix} xy \\ xz \\ yz \\ x^2-y^2 \\ 3z^2-1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (-1/2\, x + \sqrt{3}/2\, y)(-\sqrt{3}/2\, x - 1/2\, y) \\ (-1/2\, x + \sqrt{3}/2\, y)\, z \\ (-\sqrt{3}/2\, x - 1/2\, y)\, z \\ (-1/2\, x + \sqrt{3}/2\, y)^2 - (-\sqrt{3}/2\, x - 1/2\, y)^2 \\ 3z^2 - 1 \end{bmatrix}$$

matrice de rotation

$$= \begin{bmatrix} \sqrt{3}/4\, x^2 + 1/4\, xy - 3/4\, xy - \sqrt{3}/4\, y^2 \\ -1/2\, xz + \sqrt{3}/2\, yz \\ -\sqrt{3}/2\, xz - 1/2\, yz \\ 1/4\, x^2 + 3/4\, y^2 - \sqrt{3}/2\, xy - 3/4\, x^2 - 1/4\, y^2 - \sqrt{3}/2\, xy \\ 3z^2 - 1 \end{bmatrix}$$

$$\begin{array}{c|c} & \begin{array}{ccccc} xy & xz & yz & x^2-y^2 & 3z^2-1 \end{array} \\ \begin{array}{c} xy \\ xz \\ yz \\ x^2-y^2 \\ 3z^2-1 \end{array} & \begin{bmatrix} -1/2 & 0 & 0 & \sqrt{3}/4 & 0 \\ 0 & -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 & 0 \\ 0 & -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \end{array} \cdot \begin{bmatrix} xy \\ xz \\ yz \\ x^2-y^2 \\ 3z^2-1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1/2\, xy + \sqrt{3}/4 (x^2-y^2) \\ -1/2\, xz + \sqrt{3}/2\, yz \\ -\sqrt{3}/2\, xz - 1/2\, yz \\ -1/2 (x^2-y^2) - \sqrt{3}\, xy \\ 3z^2 - 1 \end{bmatrix}$$

$\chi(E) = 5$

$\chi(C_3) = -1$

RÉFLEXIONS σ_v, σ_v' ET σ_v''

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} xy \\ xz \\ yz \\ x^2-y^2 \\ 3z^2-1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -xy \\ -xz \\ yz \\ x^2-y^2 \\ 3z^2-1 \end{bmatrix} \qquad \chi(\sigma_v) = 1$$

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ	5	-1	1

$$\Gamma = 2E \oplus A_1$$

EXERCICE II.E

1. NH_3 p_x p_y p_z

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ	3	0	1

$\Gamma = A_1 \oplus E$

2. NH_3 d_{xy} d_{xz} d_{yz} $d_{x^2-y^2}$ d_{3z^2-1}

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ	5	-1	1

$\Gamma = A_1 \oplus 2E$

3. complexe octaédrique

O_h

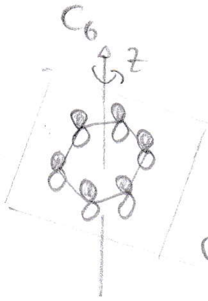
O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$4S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
Γ	5	-1	1	-1	1	5	-1	-1	1	1

$\Gamma = E_g \oplus T_{2g}$

(cf. théorie du champ cristallin)

4. benzène

D_{6h}

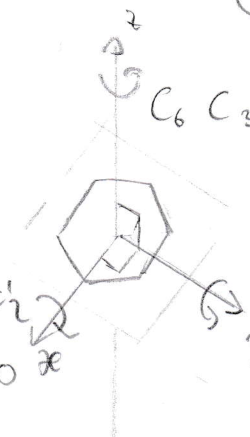


6 orbitales p_z

$\sigma_h \perp C_6$

⚠ Les orbitales p_z du benzène changent de signe après une réflexion σ_h

↳ on peut prendre les sous-groupes D_6 ou C_{6v}



$C'_2 \perp (C_6, C_3, C_2)$

$y, C''_2 \perp (C_6, C_3, C_2)$

D_6	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C'_2$	$3C''_2$
Γ	6	0	0	0	-2	0

$A_1 : \dfrac{1\cdot1\cdot6+2\cdot1\cdot0+2\cdot1\cdot0+1\cdot1\cdot0+3\cdot1(-2)+3\cdot1\cdot0}{12} = 0$

$A_2 : \dfrac{1\cdot1\cdot6+2\cdot1\cdot0+2\cdot1\cdot0+1\cdot1\cdot0+3(-1)(-2)+3(-1)\cdot0}{12} = 1$

$B_1 : \dfrac{1\cdot1\cdot6+2\cdot(-1)\cdot0+2\cdot1\cdot0+1(-1)\cdot0+3\cdot1\cdot(-2)+3\cdot(-1)\cdot0}{12} = 0$

$B_2 : \dfrac{1\cdot1\cdot6+2\cdot(-1)\cdot0+2\cdot1\cdot0+1\cdot(-1)\cdot0+3(-1)\cdot(-2)+3\cdot1\cdot0}{12} = 1$

$E_1 : \dfrac{1\cdot2\cdot6+2\cdot1\cdot0+2(-1)0+1\cdot(-2)\cdot0+0+0}{12} = 1$

$E_2 : \dfrac{1\cdot2\cdot6+2(-1)\cdot0+2\cdot1\cdot0+1\cdot2\cdot0+0+0}{12} = 1$

$\Gamma = A_2 \oplus B_2 \oplus E_1 \oplus E_2$

$D_6 \rightarrow D_{6h}$

$A_2 \rightarrow A_{2u}$

$B_2 \rightarrow B_{2g}$

$E_1 \rightarrow E_{1g}$

$E_2 \rightarrow E_{2u}$

EXERCICE III

1. $[\hat{h}, \hat{R}] = 0$ $\Rightarrow$ Les fonctions propres de $\hat{R}$ sont également des fonctions propres de $\hat{h}$.

exemple : orbitale p_z $\rightarrow$ fonction propre de $\hat{h}$ avec la valeur propre ε_p

$$\hat{h}|p_z\rangle = \varepsilon_p|p_z\rangle \qquad \hat{R} \rightarrow \hat{C}_3^+$$

$$\hat{C}_3^+|p_z\rangle = |p_z\rangle$$

$\hookrightarrow$ fonction propre de $\hat{C}_3^+$ avec la valeur propre 1

$$[\hat{h}, \hat{C}_3^+]|p_z\rangle = \hat{h}\hat{C}_3^+|p_z\rangle - \hat{C}_3^+\hat{h}|p_z\rangle$$

$$= \hat{h}|p_z\rangle - \hat{C}_3^+\varepsilon_p|p_z\rangle = \varepsilon_p|p_z\rangle - \varepsilon_p\hat{C}_3|p_z\rangle$$

$$= \varepsilon_p|p_z\rangle - \varepsilon_p|p_z\rangle = 0$$

2. $|\phi\rangle = \sum_i c_i|\chi_i\rangle$ orbitale moléculaire (OM) = combinaison linéaire d'orbitales atomiques (CLOA)

cf. exercice II.C : fragment H_3 dans NH_3

A_1 : $|\phi\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|s_1\rangle + |s_2\rangle + |s_3\rangle)$ est une base de la représentation irréductible A_1

$$\hat{E}|\phi\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}\hat{E}(|s_1\rangle + |s_2\rangle + |s_3\rangle)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{3}}(|s_1\rangle + |s_2\rangle + |s_3\rangle) = |\phi\rangle$$

$$\hat{C}_3^+|\phi\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}\hat{C}_3^+(|s_1\rangle + |s_2\rangle + |s_3\rangle)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{3}}(|s_3\rangle + |s_1\rangle + |s_2\rangle) = |\phi\rangle$$

$$\hat{\sigma}_v|\phi\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}\hat{\sigma}_v(|s_1\rangle + |s_2\rangle + |s_3\rangle)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{3}}(|s_1\rangle + |s_3\rangle + |s_2\rangle) = |\phi\rangle$$

Toute opération de symétrie transforme l'OM en elle-même

(la valeur propre est 1 ici)

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\rightarrow A_1$:	1	1	1

Si les OMs sont dégénérées il faut prendre une combinaison linéaire (cf. exercice II.C)

3.

nombre total d'orbitales de valence : 7 $\longrightarrow$ dimension de $\Gamma \rightarrow 7$

N : 2s , $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ $\longrightarrow$ $\Gamma = \underbrace{2A_1}_{2s,\,2p_z} \oplus \underbrace{E}_{(p_x,\,p_y)}$

$\left.\begin{array}{l} H_1 : 1s_1 \\ H_2 : 1s_2 \\ H_3 : 1s_3 \end{array}\right\} \quad \Gamma = A_1 \oplus E$

au total : $\Gamma = \underset{3\cdot 1 = 3}{3A_1} \oplus \underset{+\ 2\cdot 2 = 4\ =\ 7\ \checkmark}{2E}$

A_1 : 2s , $2p_z$, $\frac{1}{\sqrt{3}}(s_1+s_2+s_3)$

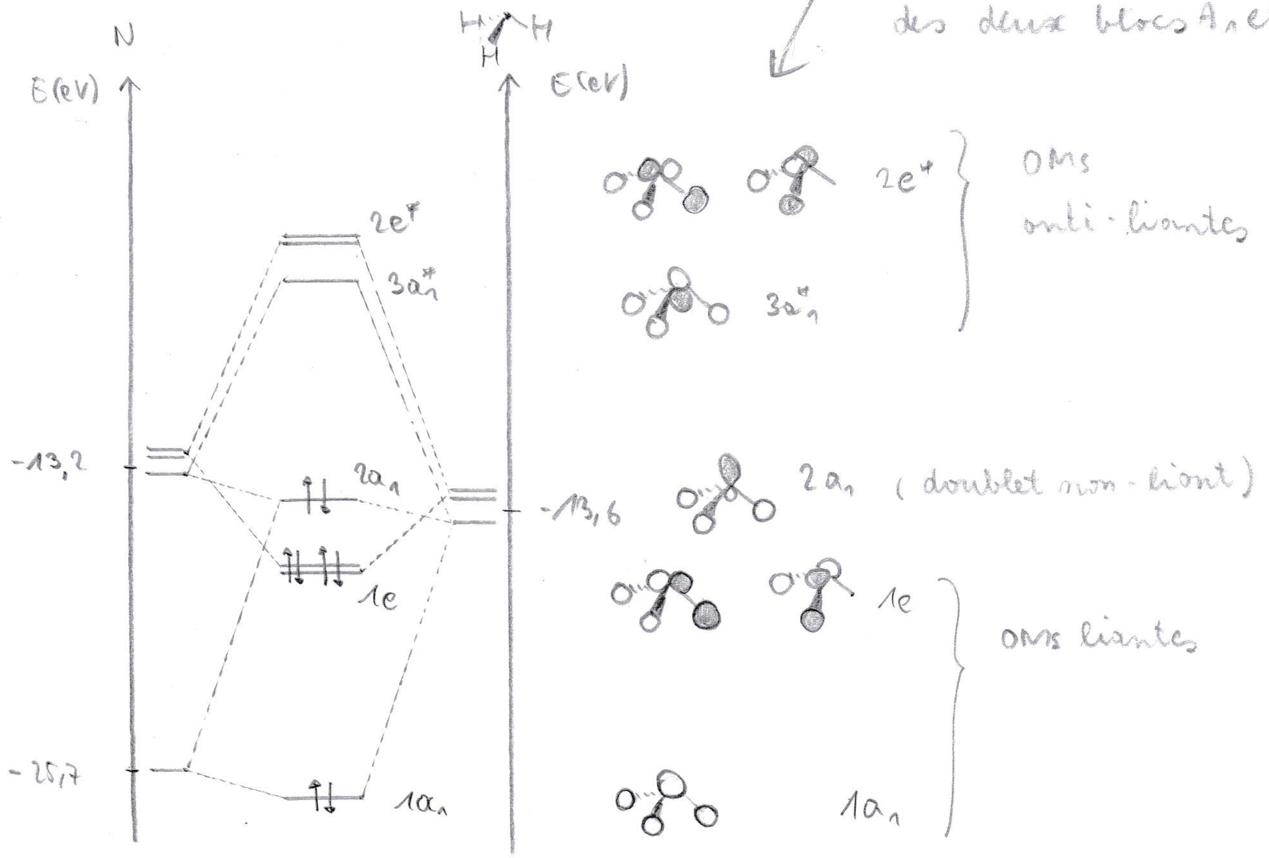
E : (p_x, p_z) , $\left(\frac{1}{\sqrt{6}}(s_1+s_2-2s_3), \frac{1}{\sqrt{2}}(s_1-s_2)\right)$

hamiltonien :

$$H = \begin{bmatrix} \boxed{\begin{matrix} A_1 \\ 3\times 3 \end{matrix}} & 0 \\ 0 & \boxed{\begin{matrix} E \\ 4\times 4 \end{matrix}} \end{bmatrix}$$

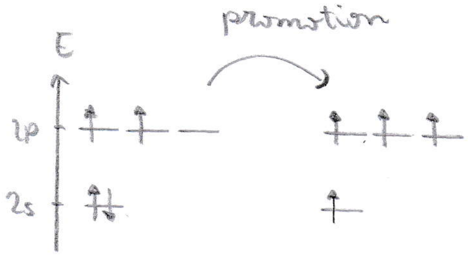
on obtient les OMs par diagonalisation des deux blocs A_1 et E

orbitales moléculaires de NH_3 :



$[\hat{h}, \hat{R}] = 0$ Les opérateurs de symétrie commutent avec l'hamiltonien. les fonctions de base sont donc aussi fonctions propres de l'hamiltonien.

EXERCICE IV



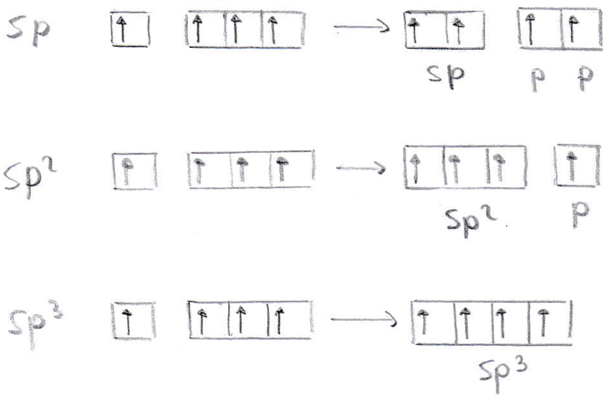
1. $C : [He]\ 2s^2\ 2p^2$ état fondamental

$C^* : [He]\ 2s^1\ 2p^3$ état excité

volence = 2 volence = 4

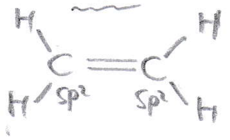
→ structure de Lewis utilisée

trois formes d'hybridation :



2. sp^2

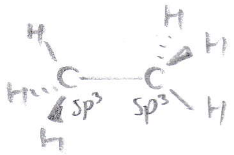
ex. :



Les 3 orbitales hybrides peuvent être représenté comme 3 vecteurs

sp^3

ex. :

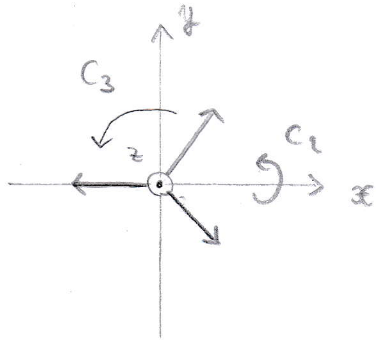


sp

ex. :

H–C≡C–H
sp sp

construction des orbitales hybrides sp^2

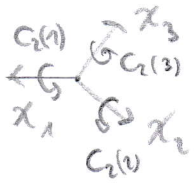


D_{3h} · on peut prendre le sous-groupe D_3 ici parce que le signe ne change pas après une réflexion σ_h

ordre du groupe $h = 6$

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$
Γ	3	0	1

$sp^2 \rightarrow \{\chi_1, \chi_2, \chi_3\}$



$\Gamma = \underbrace{A_1}_{s} \oplus \underbrace{E}_{(p_x, p_y)}$ $\qquad p_z : A_2$

$sp^2 \rightarrow s + (p_x, p_y)$

$p_z \perp sp^2$

D_3	E	C_3^+	C_3^-	$C_2(1)$	$C_2(2)$	$C_2(3)$	
A_1	1	1	1	1	1	1	
E	2	-1	-1	0	0	0	
χ_1	χ_1	χ_3	χ_2	χ_1	χ_3	χ_2	Γ_1
χ_2	χ_2	χ_1	χ_3	χ_3	χ_2	χ_1	Γ_2

$A_1 : \quad s = N\{2\chi_1 + 2\chi_2 + 2\chi_3\}$

$N = \frac{1}{2\sqrt{3}}$

(cf. exercice II.c)

$E : \quad P_{+1} = \{2\chi_1 - \chi_2 - \chi_3\} \qquad p_x = P_{+1} + P_{-1}$

$P_{-1} = \{2\chi_2 - \chi_1 - \chi_3\} \qquad p_y = P_{+1} - P_{-1}$

$p_x = N\{\chi_1 + \chi_2 - 2\chi_3\}$

$N = \frac{1}{\sqrt{6}}$

$p_y = N \cdot \{3\chi_1 - 3\chi_2\}$

$N = \frac{1}{3\sqrt{2}}$

$A_1 : \; s_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}\chi_1 + \frac{1}{\sqrt{3}}\chi_2 + \frac{1}{\sqrt{3}}\chi_3$

$p_x = \frac{1}{\sqrt{6}}\chi_1 + \frac{1}{\sqrt{6}}\chi_2 - \frac{2}{\sqrt{6}}\chi_3$

$p_y = \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_2$

$$\begin{bmatrix} s \\ p_x \\ p_y \end{bmatrix} = U \cdot \begin{bmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \\ \chi_3 \end{bmatrix}$$

multiplier à gauche par $\underbrace{U^{-1} = U^T}_{\text{matrice unitaire}}$

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{2}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{bmatrix} = U$$

$$\begin{bmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \\ \chi_3 \end{bmatrix} = U^T \begin{bmatrix} s \\ p_x \\ p_y \end{bmatrix}$$

$\chi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}s + \frac{1}{\sqrt{6}}p_x + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y$

$\chi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}s + \frac{1}{\sqrt{6}}p_x - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y$

$\chi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{2}{\sqrt{6}}p_x$