

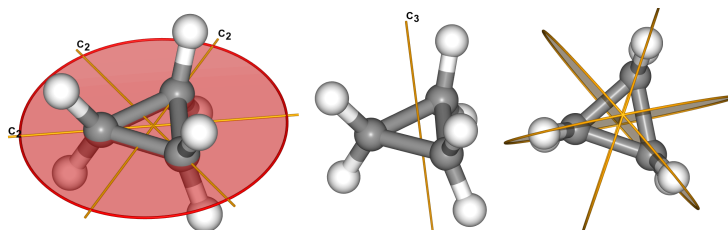
TD7

1 2019

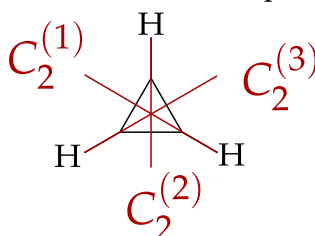
D_{3h}	1 E	2 C_3	3 C_2'	1 σ_h	2 S_3	3 σ_v
A_1'	1	1	1	1	1	1
A_2'	1	1	-1	1	1	-1
E'	2	-1	0	2	-1	0
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1
E''	2	-1	0	-2	1	0

1. Éléments de symétrie

1.1. À gauche, les C_2 et le plan σ_h , au centre l'axe S_3 et C_3 , à droite, les plans σ_v



1.2. Il faut s'aider au maximum d'avoir un carré latin et que $E \times \hat{R} = \hat{R}$



D_3	E	C_3	C_3^2	$C_2^{(1)}$	$C_2^{(2)}$	$C_2^{(3)}$
E	E	C_3	C_3^2	$C_2^{(1)}$	$C_2^{(2)}$	$C_2^{(3)}$
C_3	C_3	C_3^2	E	$C_2^{(2)}$	$C_2^{(3)}$	$C_2^{(1)}$
C_3^2	C_3^2	E	C_3	$C_2^{(3)}$	$C_2^{(1)}$	$C_2^{(2)}$
$C_2^{(1)}$	$C_2^{(1)}$	$C_2^{(2)}$	$C_2^{(3)}$	E	C_3	C_3^2
$C_2^{(2)}$	$C_2^{(2)}$	$C_2^{(3)}$	$C_2^{(1)}$	C_3	E	C_3
$C_2^{(3)}$	$C_2^{(3)}$	$C_2^{(1)}$	$C_2^{(2)}$	C_3	C_3^2	E

1.3. (la première opération appliquée étant celle la plus à droite)

$$\sigma_h = E \times \sigma_h \quad (1)$$

$$S_3 = \sigma_h \times C_3 \quad (2)$$

$$\sigma_v = \sigma_h \times C_2 \quad (3)$$

$$(4)$$

1.4.

D _{3h}	1 E	2 C ₃	3 C' ₂	1 σ _h	2 S ₃	3 σ _v
Γ _{xyz}	3	0	-1	1	-2	1
Γ _{xyz} ⊗ Γ _{xyz}	9	0	1	1	4	1
Γ(R ² , xyz)	3	0	3	3	0	3
Γ(sym)	6	0	2	2	2	2
Γ(antisym)	3	0	-1	-1	2	-1

$$\Gamma_{xyz} \otimes \Gamma_{xyz} = (A_2'' \oplus E') \otimes (A_2'' \oplus E') = \underbrace{A_2'' \otimes A_2''}_{z^2; A_1'} \oplus \underbrace{2A_2'' \otimes E'}_{xz, yz, zx, zy; 2 E''} \oplus \underbrace{E' \otimes E'}_{x^2, y^2, xy, yx; A_1' \oplus A_2' \oplus E'} \quad (5)$$

$$= 2 A_1' \oplus A_2' \oplus E' \oplus 2 E'' \quad (6)$$

$$\Gamma(\text{antisym}) = A_2' \oplus E'' \quad (7)$$

$$\Gamma(\text{sym}) = 2 A_1' \oplus E' \oplus E'' \quad (8)$$

Ce qui nous intéresse est le produit symétrique, il faut donc enlever les composantes antisymétriques.

1.5. Il suffit de lire la deuxième colonne après la table qui donne la même information $x^2 + y^2, z^2, (x^2 - y^2, 2xy), (xy, yz)$:

$$\Gamma(\text{sym}) = 2 A_1' \oplus E' \oplus E'' \quad (9)$$

On a bien les 6 termes correspondant à la diagonale supérieure d'un tenseur symétrique (xx, yy, zz, xy, xz, yz) avec redondance pour (yx, zx, zy) .

2. Aspects électroniques

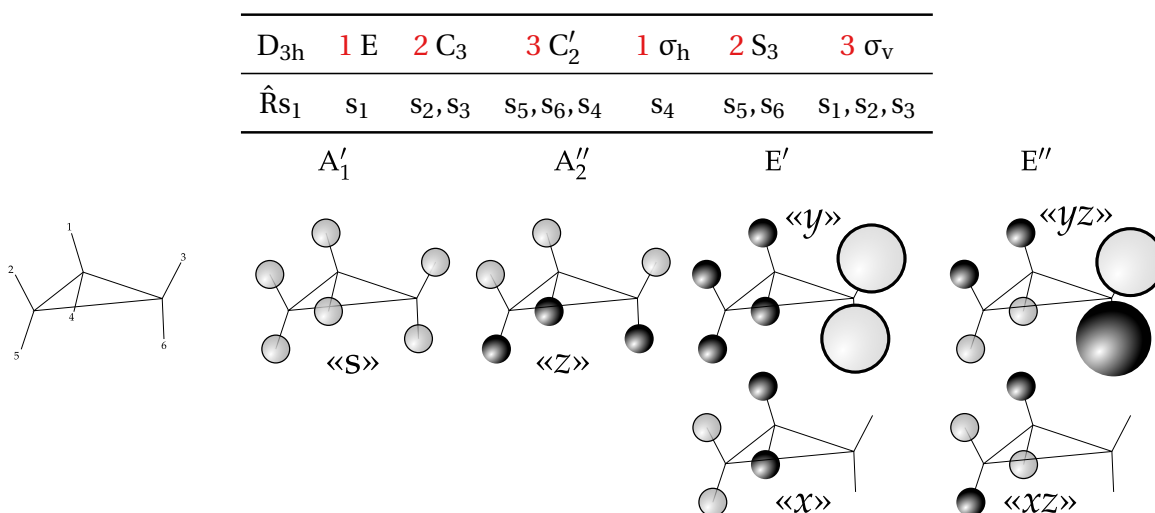
2.1. Toutes les RI sont de dimension 1 ou 2, ce qui correspond aux dégénérescences essentielles possibles de la partie électronique.

2.2. La base des 6 orbitales s est stable.

D _{3h}	1 E	2 C ₃	3 C' ₂	1 σ _h	2 S ₃	3 σ _v
Γ _s	6	0	0	0	0	2

$$\Gamma_s = A_1' \oplus A_2'' \oplus E' \oplus E'' \quad (10)$$

2.3. On peut regarder l'allure des représentations correspondantes.

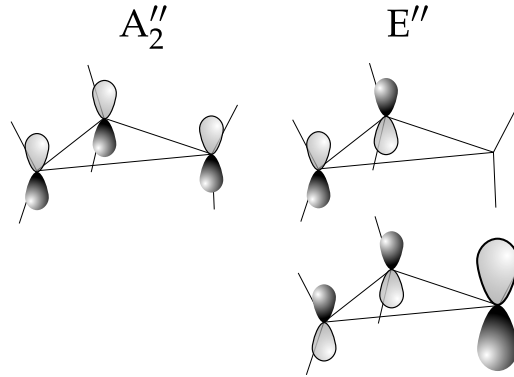


2.4.

D _{3h}	1 E	2 C ₃	3 C' ₂	1 σ _h	2 S ₃	3 σ _v
Γ _z	1	1	-1	-1	-1	1
Γ _C	3	0	1	3	0	1
Γ _{p_z}	3	0	-1	-3	0	1

$$\Gamma_{p_z} = A_2'' \oplus E'' \quad (11)$$

C'est plus facile pour avoir des orbitales base des RI, il suffit de prendre les mêmes symétries que pour les orbitales s.



3. Vibrations

3.1. La molécule est non linéaire, il y a donc $9 \times 3 - 6 = 21$ MNV.

3.2. Vu la quantité, on va faire la méthode qui utilise les coordonnées cartésiennes!

D _{3h}	1 E	2 C ₃	3 C' ₂	1 σ _h	2 S ₃	3 σ _v
Γ _{xyz}	3	0	-1	1	-2	1
Γ _s	6	0	0	0	0	2
Γ _C	3	0	1	3	0	1
Γ _{atomes}	9	0	1	3	0	3
Γ _{tot}	27	0	-1	3	0	3

$$\Gamma_{\text{tot}} = 3 A_1' \oplus 2 A_2' \oplus 5 E' \oplus A_1'' \oplus 3 A_2'' \oplus 4 E'' \quad (12)$$

$$\Gamma_{\text{vib+rot}} = A_2'' \oplus E' \oplus A_2' \oplus E'' \quad (13)$$

$$\Gamma_{\text{MNV}} = 3 A_1' \oplus A_2' \oplus 4 E' \oplus A_1'' \oplus 2 A_2'' \oplus 3 E'' \quad (14)$$

3.3. Le problème est analogue à celui pour les orbitales s des hydrogènes. Donc :

$$\Gamma_{\ell_i} = A_1' \oplus A_2'' \oplus E' \oplus E'' \quad (15)$$

3.4. La molécule devient alors C_{2v}.

3.5. On peut faire la descente en symétrie de la table :

$$\sigma_h \Rightarrow \sigma_{xz} \quad (16)$$

$$\sigma_v \Rightarrow \sigma_{yz} \quad (17)$$

D _{3h}	1 E	2 C ₃	3 C' ₂	1 σ _h	2 S ₃	3 σ _v
A' ₁	1	1	1	1	1	1
A' ₂	1	1	-1	1	1	-1
E'	2	-1	0	2	-1	0
A'' ₁	1	1	1	-1	-1	-1
A'' ₂	1	1	-1	-1	-1	1
E''	2	-1	0	-2	1	0

On en déduit que :

$$A'_1 \Rightarrow A_1 \quad (18)$$

$$A'_2 \Rightarrow B_1 \quad (19)$$

$$E' \Rightarrow A_1 \oplus B_1 \quad (20)$$

$$A''_1 \Rightarrow A_2 \quad (21)$$

$$A''_2 \Rightarrow B_2 \quad (22)$$

$$E'' \Rightarrow A_2 \oplus B_2 \quad (23)$$

$$\Gamma_{\text{MNV}} = 3 A_1 \oplus B_1 \oplus 4 (A_1 \oplus B_1) \oplus A_2 \oplus 2 B_2 \oplus 3 (A_2 \oplus B_2) \quad (24)$$

$$\Gamma_{\text{MNV}} = 7 A_1 \oplus 5 B_1 \oplus 4 A_2 \oplus 5 B_2 \quad (25)$$

	C _{2v}	E	C ₂	σ _v (xz)	σ' _v (yz)
Γ _{atomes}	9	1		3	3
Γ _{xyz}	3	-1		1	1
Γ _{tot}	27	-1		3	3

La formule de décomposition donne la même chose.

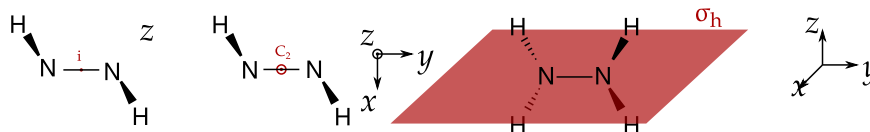
4. Détermination de groupe ponctuel de symétrie

4.1. Il s'agit du groupe D_{2d} .

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h
A_u	1	1	1	1
B_g	1	-1	1	-1
A_u	1	1	-1	-1
B_u	1	-1	-1	1

1. Éléments et opérations de symétrie

1.1.



1.2.

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h
E	E	C_2	i	σ_h
C_2	C_2	E	σ_h	i
i	i	σ_h	E	C_2
σ_h	σ_h	i	C_2	E

1.3. Il faut coupler $C_{2,y}$ avec une inversion dans le plan σ_{xz} .

2. Aspects électroniques

2.1. On peut voir que toutes les RI sont de dimension 1, donc ce sera le cas des fonctions d'onde spatiales.

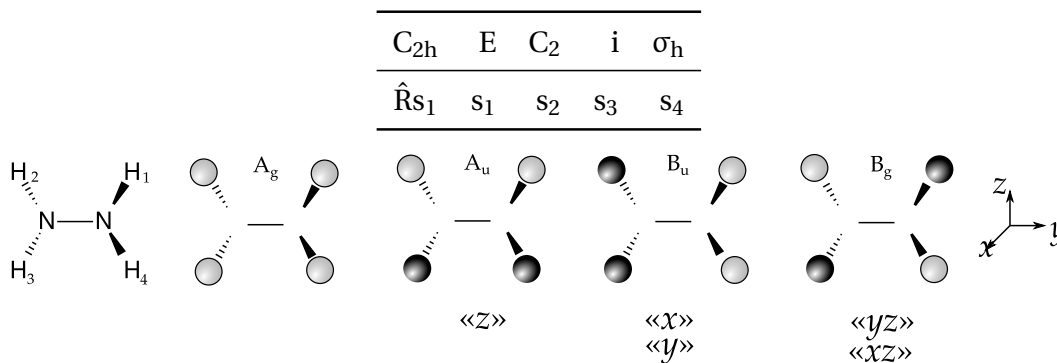
2.2.

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h
Γ_s	4	0	0	0

En sommant toutes les lignes de la table, on trouve :

$$\Gamma_s = A_g \oplus B_g \oplus A_u \oplus B_u \quad (26)$$

2.3.



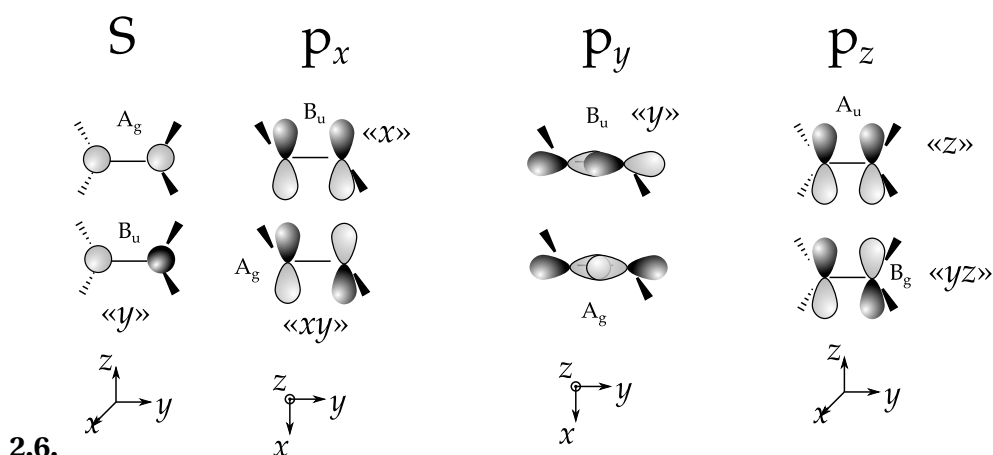
2.4. Les bases $\{S_1, S_2\}$, $\{p_{z1}, p_{z2}\}$, $\{p_{x1}, p_{x2}\}$ et $\{p_{y1}, p_{y2}\}$ sont toutes stables.

2.5.

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h
Γ_{N_i}	2	0	0	2
Γ_{S_i}	2	0	0	2
$\Gamma_{p_{zi}}$	2	0	0	-2
$\Gamma_{p_{xi}}$	2	0	0	2
$\Gamma_{p_{yi}}$	2	0	0	2

$$\Gamma_{S_i} = \Gamma_{p_{xi}} = \Gamma_{p_{yi}} = A_g \oplus B_u \quad (27)$$

$$\Gamma_{p_{zi}} = B_g \oplus A_u \quad (28)$$



2.7. Les groupes d'orbitales sur l'azote sont orthogonales entre elles (même celles appartenant aux mêmes RI). Par contre, les orbitales sur les atomes d'hydrogène ne sont pas orthogonales à celles sur les atomes d'azote.

	S_i	p_x	p_y	p_z
	A_g	B_u	B_u	A_u
s_i	A_g	✓	✓	✓
A_u				✓
B_u		✓	✓	
B_g				✓

2.8. Le difluor est $D_{\infty h}$, on peut donc faire une descente en symétrie de $D_{\infty h}$ vers C_{2h} . On en déduit que l'état fondamental de l'hydrazine est A_g .

2.9.

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}^{\phi}$	$\infty \sigma_v$	i	...	$2S_{\infty}^{\phi}$	∞C_2
Π_g	2	•	0	2	...	•	0
Δ_u	2	•	0	-2	...	•	0

Remarque : il faut faire attention à l'ordre des opérations qui n'est pas forcément le même d'un groupe à l'autre.

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h
Π_g	2	0	2	0
Δ_u	2	0	-2	0

On en déduit :

$$\Pi_g \Rightarrow A_g \oplus B_g \quad (29)$$

$$\Delta_u \Rightarrow A_u \oplus B_u \quad (30)$$

$$(31)$$

3. Vibrations

3.1. La molécule est non linéaire, il y a donc $6 \times 3 - 6 = 12$ MNV.

3.2.

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h
Γ_{Atomes}	6	0	0	2
Γ_{xyz}	3	-1	-3	1
Γ_{tot}	18	0	0	2

$$\Gamma_{\text{tot}} = 5 A_g \oplus 4 B_g \oplus 4 A_u \oplus 5 B_u \quad (32)$$

$$\Gamma_{\text{rot+vib}} = A_g \oplus 2 B_g \oplus A_u \oplus 2 B_u \quad (33)$$

$$\Gamma_{\text{MNV}} = 4 A_g \oplus 2 B_g \oplus 3 A_u \oplus 3 B_u \quad (34)$$

$$(35)$$

3.3.

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h
$\Gamma_{\ell, \text{N-H}}$	4	0	0	0
$\Gamma_{\ell, \text{N-N}}$	1	1	1	1

$$\Gamma_{\ell} = 2 A_g \oplus B_g \oplus A_u \oplus B_u \quad (36)$$

3.4. On a une rotation selon l'axe y des deux groupements NH_2 en contresens l'un par rapport à l'autre. Le mode est A_u .