

Vincent Robert : vrobert@unistra.fr

Chaque TD se découpe en une série d'exercices visant à vous familiariser avec le vocabulaire et les outils de la théorie des groupes. Des mots-clés permettent d'identifier les parties du cours auxquelles se rattachent les problèmes posés. Enfin, quelques rappels sont donnés de manière à progresser au mieux.

I. OPÉRATIONS, CLASSES ET GROUPES DE SYMÉTRIE

mots-clés : opérations de symétrie, classes de symétrie, groupes de symétrie

1. Faire la liste des opérations de symétrie pour quelques molécules parmi :

H_2O , NH_3 , CH_4 , CH_2Cl_2 , SF_6 , N_2 .

2. A quels groupes appartiennent les molécules suivantes ?

- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ (configuration E).
- C_2H_6 (différentes conformations).
- PCl_5 , BF_3 , allène (C_3H_4).

II. REPRÉSENTATIONS D'UN GROUPE PONCTUEL

mots-clés : représentations, table de caractères

A. Représentations dans une base d'atomes

Déterminer la représentation matricielle du groupe ponctuel de symétrie de NH_3 dans la base des atomes $\{\text{N}, \text{H}_1, \text{H}_2, \text{H}_3\}$.

B. Représentations dans une base R^3

Déterminer la représentation matricielle du groupe ponctuel de symétrie de NH_3 dans une base orthonormée de R^3 .

C. Représentations dans une base de fonction

Rappel : Soit une fonction mathématique f . Si $M(x, y, z)$ se transforme en $M'(x', y', z')$ par l'opération de symétrie R (i.e. $M' = R(M)$) alors la propriété de symétrie se traduit par $[R(f)](M') = f(M)$ soit $R(f) = f(R^{-1})$.

Déterminer les représentations matricielles des opérateurs de symétrie de NH_3 dans les bases suivantes :

- Base des orbitales $1s$ des 3 atomes d'hydrogène. Trouver une combinaison linéaire des trois orbitales qui soit une base de représentation du groupe de NH_3 . Quelle est la représentation associée ?
- Base des orbitales (p_x, p_y, p_z) de l'atome d'azote.
- Base d'orbitales d de l'atome d'azote (prendre les orbitales d proportionnelles à $xy, xz, yz, x^2 - y^2, 3z^2 - 1$).

D. Caractères de Représentations

Rappel : On appelle caractère d'une représentation l'ensemble des traces des matrices de la représentation.

- Donner les caractères des représentations du groupe de NH_3 trouvées dans l'exercice précédent.
- Vérifier que les représentations des opérateurs de symétrie d'une même classe ont même caractère.

E. Réduction d'une représentation

Rappel : le grand théorème d'orthogonalité permet de réduire toute représentations en utilisant les relations suivantes :

$$a_{\Gamma_\alpha} = \frac{1}{g} \sum_{\text{classes}} \chi_{\Gamma}^\alpha(X) \chi_{\Gamma}(X)$$
$$P_{\Gamma_i} = \frac{h_i}{g} \sum_{X \in G} \chi_{\Gamma}^\alpha(X) X$$

Réduire en représentations irréductibles, les représentations des groupes de symétrie dans les bases suivantes :

1. Pour la molécule NH_3 : représentation du groupe de symétrie sur la base des orbitales (p_x, p_y, p_z) de l'atome d'azote.

2. Pour la molécule NH_3 : la représentation du groupe de symétrie sur la base des orbitales 5 orbitales d de l'atome d'azote.
3. Pour un complexe octaédrique d'un métal de transition : base constituée des 5 orbitales d de l'atome métallique. Commenter ce résultat.
4. Pour le benzène : base constituée des orbitales p_z de chaque atome de carbone (axe z perpendiculaire au plan de la molécule).

On donnera dans chaque cas les bases des représentations irréductibles associées.

III. LIEN ENTRE LA SYMÉTRIE ET LES ORBITALES MOLÉCULAIRES

On considère la molécule NH_3 appartenant au groupe de symétrie C_{3v} . On se place dans l'approximation orbitalaire avec un hamiltonien monoélectronique de type Hückel \hat{h} .

1. Soit R une opération de symétrie du groupe C_{3v} . Que peut-on dire du commutateur $[\hat{h}, R]$?
2. Soit $|\phi\rangle$ une orbitale moléculaire non dégénérée. Montrer que $|\phi\rangle$ est base d'une représentation irréductible. Que peut-on dire si l'on considère un ensemble d'orbitales dégénérées ?
3. Recherchons les orbitales moléculaires sous forme de combinaisons linéaires des orbitales atomiques (méthode *CLOA-OM*).

- Préciser la dimension de la représentation Γ_n dans laquelle on travaillerait "naturellement".
- Réduire cette représentation et montrer que
 - A_1 est représentée trois fois avec les bases

$$1a_1 = 2s_N,$$

$$2a_1 = 2pz_N$$

$$3a_1 = (1s_{H1} + 1s_{H2} + 1s_{H3})/\sqrt{3}.$$
 - E est représentée deux fois avec les bases

$$1e = \{2px_N, 2py_N\}$$

$$2e = \{(2 \cdot 1s_{H1} - 1s_{H2} - 1s_{H3})/\sqrt{6}, (1s_{H2} - 1s_{H3})/\sqrt{2}\}.$$
 - Commenter la somme des dimensions des représentations.

Les fonctions de bases des représentations irréductibles sont-elles des fonctions propres de l'hamiltonien ?

IV. HYBRIDATIONS sp^2 ET sp^3 DU CARBONE : ORBITALES LOCALISÉES

On va déterminer ici le lien entre les orbitales $2s$ et $2p$ du carbone avec les orbitales hybrides sp^2 et sp^3 très souvent utilisées pour décrire les atomes de carbone en chimie organique.

Remarque : Il ne faut pas confondre les notions d'OM et d'orbitales hybrides même si *mathématiquement* leurs constructions sont très semblables.

1. Quelle est la configuration électronique de l'état fondamental du carbone ? Celle du premier état excité ? D'après la théorie de Lewis, quelle est la valence du carbone dans son état fondamental ? Quelle est-elle dans son premier état excité ? Quelle description utilise-t-on en général ?
2. On cherche les orbitales hybrides, permettant de décrire les valences du carbone trigonal plan et tétraédrique de manière localisée. Ces hybrides sont écrites sous la forme de combinaisons linéaires des orbitales de valence.
 - Réduire dans le groupe d'un atome de carbone sp^2 la représentation construite sur les orbitales hybrides $\{\Psi_i\}$.
 - Donner des bases de représentations irréductibles.
 - En déduire la constitution des orbitales hybrides.
3. Effectuer le même travail pour un atome de carbone sp^3 .