

# Fiche révision Chimie théorique I.

## Elements de mécanique quantique:

• Fonction d'onde  $\Psi(r_1, \dots, r_n, t) \Rightarrow \int_{\text{esp}} |\Psi|^2 = 1$ .

↳ Superposi<sup>n</sup>:  $\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2$ .

• Correspondance:  $\hat{x} \equiv x$ .

$$\hat{p}_x \equiv -i\hbar \partial / \partial x$$

$$\hat{r} \cdot \hat{p} = \hat{L} \equiv -i\hbar r \cdot \nabla$$

$$\hat{D} \equiv \sum q_i r_i$$

(Moment cinétique)

(= Dipolaire)

## • Equation Schrodinger:

$$\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + V\Psi}_{= E\Psi} = i\hbar \partial \Psi / \partial t = E\Psi = \hat{H}\Psi$$

⇒ Hamiltonien  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V$

↳  $|\Psi\rangle$  sont vecteurs propres,

↳  $E$  sont valeurs propres

• Valeur moyenne  $a = \frac{\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$

• Commutateur:  $[\hat{A}; \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$

↳  $\hat{x}$  et  $\hat{p}$  ne commutent pas  $\Rightarrow \Delta \hat{x} \cdot \Delta \hat{p} \geq \hbar/2$

# Atomistique.

$$\bullet \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

↳ Separation des variables.

$$\Rightarrow \psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

Donne caract<sup>s</sup> radiale ↗ Harmoniques Sphériques

⇒ Nombre quantiques •  $n \in \mathbb{N}^+$  : energie

•  $l \in \llbracket 0, n-1 \rrbracket$  : geometrie : s, p, d, f

•  $m_l \in \llbracket -l, l \rrbracket$  : orientation :  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$

$$\bullet E_n = -13,6 Z^2/n^2$$

\* Atome polyelectronique:

Sorn. Oppenheimer  
neglige E<sub>rel</sub> et E<sub>rot</sub>  
% Elec  $e^-$

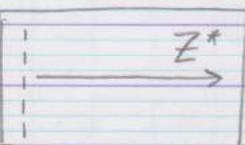
$$\hat{H} = E_{\text{nucl}} + E_{\text{e}^-} + V_{\text{nucl-e}^-} + V_{\text{e}^- \text{e}^-}$$

$$\hat{H} = E_{\text{e}^-} + V_{\text{nucl-e}^-} + V_{\text{e}^- \text{e}^-}$$

On prend plus intera<sup>s</sup>  
 $e^- \text{e}^-$  on prend en  
champ moyen en compte

Approx mono elec  
champ moyen  $e^-$

$$\hat{H} = E_{\text{e}^-} + V_{\text{nucl-e}^-}^* = \sum_i h_i$$



$$\bullet Z \longrightarrow Z^* = Z - \sigma \text{ (Slater)}$$

⇒ Δ grosse approx car  $e^-$  dans couche  $2s$  et  $2p$  on energie diff

↳ On fait des corrections

majo  $Z < 40$  • Correlation electronique (intera<sup>s</sup>  $e^- \text{e}^-$ )

majo  $Z > 40$  • Couplage spin-orbite (intera<sup>s</sup>  $\hat{l}_i$  et  $\hat{s}_i$ )

• Effet Zeeman, Stark etc

} levee  
degenescence

# Fiche révision Chimie Théorique II

• Termes Spectroscopiques  $^{2S+1}L$

$\Delta Z < 40$  \* 2 électrons non équivalents

Multiplicité spin :  $|s_1 - s_2| \leq S \leq |s_1 + s_2| \Rightarrow$  Termes  $^{2S+1}L$

Moment cinétique :  $|l_1 - l_2| \leq L \leq |l_1 + l_2|$

Moment angulaire :  $|L - S| \leq J \leq |L + S| \Rightarrow$  Etat  $^{2S+1}L_J$

\* 2 électrons équivalents

• Tables de Slater:

$n_l \backslash n_s$	-2	-1	0	1	2
-1		1	1	1	
0	1	2	3	2	1
1		1	1	1	

} Doublement sym  
 $n_L = \sum m_l$   
 $n_S = \sum s$

$L=2; S=0 \Rightarrow {}^1D$  (peut -1 ds chaque case)

$L=1; S=1 \Rightarrow {}^3P$

$L=0; S=0 \Rightarrow {}^1S \Rightarrow$  Dégénérescence Terme =  $(2L+1)(2S+1)$

$|L-S| \leq J \leq |L+S| \Rightarrow J=0; 1; 2 \Rightarrow$  Etats  ${}^3P_0; {}^3P_1; {}^3P_2$

$L$  Dégénérescence état =  $2J+1$ .

• Classement énergétique:

- terme avec  $S \uparrow$  sont  $\downarrow$  ( ${}^3P < {}^1D < {}^1S$ )

- terme avec  $L \uparrow$  sont  $\downarrow$  ( ${}^3P < {}^1D < {}^1S$ )

- Si moins qu'à moitié rempli  $J \downarrow$  sont  $\downarrow$

\* Pour  $Z > 40$

•  $j_1 \in [l_1 - s_1; l_1 + s_1]$

$j_2 \in [l_2 - s_2; l_2 + s_2]$

• Termes  $(j_1; j_2)$

• Etats  $J(j_1; j_2)$

# Interaction de deux OA sur deux centres

n'est pas une approx  
si on prend tt

• Approximation : troncature de la CLOA

$$\psi_i = \sum_j c_{ij} \chi_j$$

on ↑      coeff ↑      OA ↑

⇒ Intégrale coulombienne :  $\alpha_j = \langle \chi_j | \hat{h}_i | \chi_j \rangle$

⇒ Intégrale resonance :  $\beta_{jk} = \langle \chi_j | \hat{h}_i | \chi_k \rangle$

⇒ " recouvrement :  $S_{jk} = \langle \chi_j | \chi_k \rangle$

• Equation séculaire :

$$\hat{h} (c_1 |\chi_1\rangle + c_2 |\chi_2\rangle) = e (c_1 |\chi_1\rangle + c_2 |\chi_2\rangle)$$

proj  $\langle \chi_1 |$  et  $\langle \chi_2 |$

$$\left\{ \begin{array}{l} (\alpha_1 - e)c_1 + (\beta - eS)c_2 = 0 \\ (\alpha_2 - e)c_2 + (\beta - eS)c_1 = 0 \end{array} \right. \Rightarrow \text{deux } c_1 \text{ et } c_2$$

• n OA donne n ON

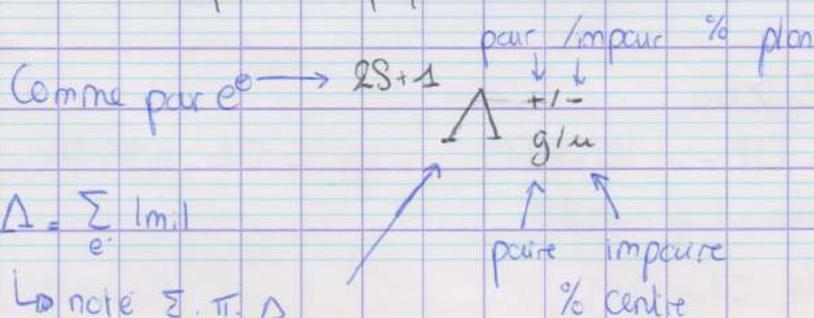
•  $|DE+1| < |DE-1|$

•  $\Delta E \propto S^2 / \Delta E_{ca}$

\* Diagramme ON non corréli :  $O_2, F_2, Ne_2$

↳  $\Delta E (2s/2p) \approx 10-16 \text{ eV}$  pas intera<sup>s</sup>

\* Termes Spectroscopiques moléculaires



# Fiche révision Chimie théorique III

Symétrie moléculaire: axe  $C_2 \perp$  axe principal

- Groupe de Sym:  $\{C/D\} \{i, \sigma, h, \sigma_v\}$ 
  - $h$ :  $\sigma \perp$  axe principal
  - $\sigma_v$ :  $\sigma$  coplanaire axe principal
- ↳ une base de  $\hat{R}$  est une base de  $\hat{H}$

• Dans un group  $\Gamma = \text{tr}(E), \text{tr}(R_1), \dots, \text{tr}(R_n)$

- ↳ Détermination caractères:
  - $a \xrightarrow{R_1} a : \chi(R_1) \rightarrow +1$
  - $a \rightarrow -a : \chi(R_1) \rightarrow -1$
  - $a \rightarrow b : \chi(R_1) \rightarrow +0$

• Représentation irréductibles trace des blocs des matrices.

↳ On écrit les matrices de chaque opérateur

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad C_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_v = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_v' = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$\Gamma^{(3)} = [3] \quad [1] \quad [1] \quad [-3] \Rightarrow \Gamma^{(3)} = \Gamma^{(12)} \oplus \Gamma^{(11)}$

$\Gamma^{(11)} = 1 \quad -1 \quad 1 \quad -1 \Rightarrow$  Représentation irréductibles

$\Gamma^{(12)} = 2 \quad 0 \quad 0 \quad -2 \Rightarrow$  On peut réduire en changeant base

nom du groupe:  $C_{2v}$       Op de sym:  $E, C_2, \sigma_v, \sigma_v'$       Ordre du grpe:  $h=4$

Etiquettes des RI	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$		
$A_1$	[1]	[1]	[1]	[1]	$z$	$z^2; y^2; z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x$ ; $R_y$	$zx$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y$ ; $R_x$	$yz$

$\Rightarrow \Gamma_{\text{trans}} = A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$        $\Gamma_{\text{rot}} = A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$

⚠ Détermina<sup>l</sup> RI fonction:  $\{1s_A + 1s_B\}$  de dim 1  
 $\{1s_A + r, 1s_A - r\}$  de dim 2

$\in \mathbb{N}$

↓

$$n^{(A_1)} = \frac{1}{h} \sum_{R_i} \chi^{(A_1)}(R_i) \cdot \chi^{(F)}(R_i) = \frac{1}{4} (1 \times 1 \times 3 + 1 \times 1 \times (-1) \dots) = 0$$

puis  $\Gamma^{(3)} = n(A_1)A_1 \oplus n(A_2)A_2 \oplus n(B_1)B_1 \oplus n(B_2)B_2$

• utilisation des projecteurs

$$P(A_1)(1s_A) \propto 1 E(1s_A) + 1 C_2(1s_A) + 1 \sigma_v(1s_A) + 1 \sigma_v'(1s_A)$$

⚠ Si  $A_1$  de dim  $> 1$  faire le projecteur sur plusieurs fon<sup>s</sup>

• Intégrales non nulles

↳ par  $\int f_1 f_2 \neq 0$  il faut  $f_1 f_2$  contienne la RI the sym

↳ ex:  $\left. \begin{array}{l} \Gamma_{S_0} : 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \\ \Gamma_{S_A+S_B} : 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \end{array} \right\} \Gamma_{(S_A+S_B)S_0} = 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 : \text{contient } A_1$   
 $\Rightarrow \neq 0$

↳ règles de selection:

- voir si la sym est dans  $\Gamma_{(E_1)} \otimes \Gamma_{(z)} \otimes \Gamma_{(E_2)}$

$\Leftrightarrow n(A_1) \neq 0$  dans representation.

• Transition IR

↳  $\Gamma_f \otimes \Gamma_{xyz} \otimes \Gamma_i$  contient tout sym

• Transition Raman

↳  $\Gamma_f \otimes \Gamma_{xy, xz, yz, x^2, y^2, z^2} \otimes \Gamma_i \supset A_{1g}$