

# Théorie des groupes

## Symétrie moléculaire

### I. Symétrie moléculaire

#### A. Éléments de symétrie

Les différents éléments de symétrie que l'on peut trouver sont :

- ➔ L'**identité**, notée **E**, elle laisse la molécule inchangée
- ➔ Les **plans**, notés  $\sigma_{xy}$ , ils agissent comme un miroir sur la molécule. x et y correspondent aux axes appartenant au plan.
- ➔ Les **axes**, notés **C<sub>n</sub>**, ils permettent d'effectuer des rotations autour d'un axe. n correspond au nombre de rotations possibles en un seul tour. On le note + dans le sens inverse des aiguilles d'une montre.
- ➔ Les **centres d'inversion**, notés **I**, c'est un centre de symétrie

#### ► Conventions

Le repère orthonormé tridimensionnel ne doit pas être placé aléatoirement autour de la molécule. On le place toujours de la même manière :

- \_ l'axe z correspond à l'axe de rotation d'ordre le plus élevé
- \_ l'axe x doit contenir le plus d'éléments de symétrie possibles

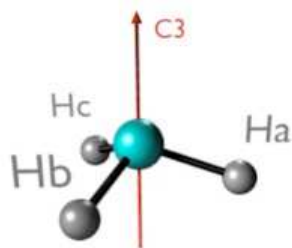
De même, on note différemment les éléments de symétrie, selon qu'ils appartiennent à l'axe z :

- \_ Un plan dans l'axe z est noté  $\sigma_v$  (comme vertical), s'il est perpendiculaire à cet axe, on le note  $\sigma_h$  (comme horizontal)
- \_ De la même manière, les axes perpendiculaires à l'axe z sont notés **C'**

#### B. Opérateurs de symétrie

Un opérateur de symétrie permet d'appliquer une symétrie à la molécule, donnant une nouvelle coordonnée à chaque point de la molécule.

Ex :  $\text{NH}_3$



$$\hat{C}_3^1 \begin{pmatrix} H_a \\ H_b \\ H_c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{C}_3 H_a \\ \hat{C}_3 H_b \\ \hat{C}_3 H_c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_b \\ H_c \\ H_a \end{pmatrix}$$
$$\hat{C}_3^{-2} \begin{pmatrix} H_a \\ H_b \\ H_c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_b \\ H_c \\ H_a \end{pmatrix}$$

Il est possible d'appliquer plusieurs opérateurs de symétrie sur un même système. Lorsqu'on applique  $\hat{B}\hat{A}$ , on applique  $\hat{A}$  en premier, puis  $\hat{B}$ . De manière intuitive, on a :

$$\hat{E}\hat{A} = \hat{A}\hat{E} = \hat{A} \quad \hat{A}\hat{A}^{-1} = E \quad \hat{C}_2^2 = \hat{E} \quad \hat{\sigma}^2 = \hat{E}$$

### C. Groupe de symétrie

Pour une molécule, on peut définir un **groupe de symétrie**, sous forme de tableau, décrivant les opérations suivantes :

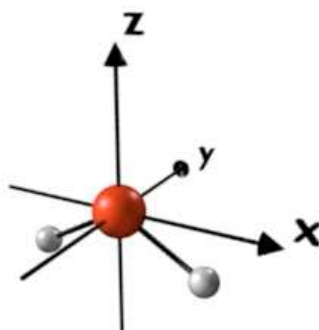
→ La première ligne contient les opérateurs de symétrie  $\hat{A}$ , et la deuxième ligne les opérateurs de symétrie  $\hat{B}$ . À chaque case correspond un opérateur de symétrie  $\hat{C} = \hat{B}\hat{A}$ .

→  $\hat{A}$  et  $\hat{B}$  sont tous les éléments de symétrie applicable à la molécule, y compris  $\hat{E}$ .

→  $\hat{C}$  doit forcément appartenir à la liste des opérateurs de symétrie de la molécule.

Ex : H<sub>2</sub>O

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$
E	E	$C_2$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$
$C_2$	$C_2$	E	$\sigma_{yz}$	$\sigma_{xz}$
$\sigma_{xz}$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$	E	$C_2$
$\sigma_{yz}$	$\sigma_{yz}$	$\sigma_{xz}$	$C_2$	E



### D. Représentations

Pour illustrer la transformation d'un objet par une opération de symétrie, on définit une **représentation**, notée  $\Gamma_{\text{objet}}$ . Pour un objet **symétrique** par rapport à l'élément de symétrie, la représentation vaut **1**, pour un objet **antisymétrique**, elle vaut **-1**.

La représentation de la molécule ou d'une grandeur relative à l'espace (ex : moment dipolaire) par un des éléments de symétrie de la molécule est forcément symétrique. Pour l'eau par exemple, on a :

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$
$\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}$	1	1	1	1
$\Gamma_{\mu}$	1	1	1	1
$\Gamma_{2px}$	1	-1	1	-1

Pour une même molécule, il existe autant de représentations que d'éléments de symétrie. Dans la molécule d'eau, il existe donc 4 représentations différentes.

Dans ce type de groupe, on note  $A_1$  la représentation inchangée par tous les éléments de symétrie, et B ceux qui sont changés par l'axe de rotation du degré le plus élevé.

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$
$A_1$	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	1	-1
$B_2$	1	-1	-1	1

## II\_ Application aux valeurs quantiques

### A. Opérateur Hamiltonien

Ainsi n'importe quel objet de cette molécule peut être décrit par une de ces représentations.

$$\hat{H} \propto \frac{\partial}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial y^2} + \frac{\partial}{\partial z^2} + \frac{1}{r}$$

L'opérateur Hamiltonien varie avec la distance au noyau  $r$  et les coordonnées de l'espace. Quelque soit la symétrie,  $r$  reste inchangée, elle est de symétrie  $A_1$ . Enfin  $\partial x^2$ ,  $\partial y^2$  et  $\partial z^2$  sont aussi de symétrie  $A_1$ . ( $\hat{A}_x \rightarrow x$  mais  $\hat{A}_x^2 \rightarrow x^2$ )

Donc l'opérateur Hamiltonien est aussi de symétrie  $A_1$ . Ainsi, quelque soit l'opération de symétrie qu'on applique à la molécule, l'énergie reste inchangée.

Soit une fonction d'onde  $\Psi$ , et une opérateur de symétrie  $R$ .

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \text{et} \quad \hat{R}\Psi = \Psi'$$

$$\rightarrow \hat{H}(\hat{R}\Psi) = \hat{H}\Psi' = E\Psi' = E\hat{R}\Psi = \hat{R}(E\Psi) = \hat{R}(\hat{H}\Psi)$$

On trouve que l'opérateur Hamiltonien et les opérateurs de symétrie commutent, ils ont donc les mêmes fonctions propres. Ainsi on peut alors *déterminer si deux orbitales se recouvrent en déterminant leur symétrie*.

### B. Recouvrement orbitalaire

On trouve que deux orbitales ne peuvent se recouvrir si et seulement si le système qu'elles forment est de symétrie  $A_1$ .

#### Démonstration :

Pour un point  $M$  de symétrie  $A_1$ , l'intégrale de ce point dans l'espace en appliquant toutes les symétries possibles est :

$$\int M d\tau = \int \hat{C}_2 M d\tau_1 + \int \hat{\sigma}_{xz} M d\tau_1 + \int \hat{\sigma}_{yz} M d\tau_1 + \int \hat{E} M d\tau_1 \\ = (1 + 1 + 1 + 1) \int M d\tau_1 \neq 0$$

Pour un point  $G$  de symétrie  $A_2$ , l'intégrale de ce point dans l'espace en appliquant toutes les symétries possibles est :

$$\int G d\tau = \int \hat{C}_2 G d\tau_1 + \int \hat{\sigma}_{xz} G d\tau_1 + \int \hat{\sigma}_{yz} G d\tau_1 + \int \hat{E} G d\tau_1 \\ = (1 - 1 - 1 + 1) \int G d\tau_1 = 0$$

Pour que le système qu'elles forment soit de **symétrie  $A_1$** , elles doivent forcément avoir la même symétrie. En effet, en croisant deux symétries différentes, on trouve :

	<b>A<sub>1</sub></b>	<b>A<sub>2</sub></b>	<b>B<sub>1</sub></b>	<b>B<sub>2</sub></b>
<b>A<sub>1</sub></b>	<b>A<sub>1</sub></b>	A <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>
<b>A<sub>2</sub></b>	A <sub>2</sub>	<b>A<sub>1</sub></b>	B <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>
<b>B<sub>1</sub></b>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	<b>A<sub>1</sub></b>	A <sub>2</sub>
<b>B<sub>2</sub></b>	B <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	<b>A<sub>1</sub></b>

### C. Molécule d'eau et problèmes de symétrie

Pour la molécule d'eau, on peut écrire les représentations de chaque orbitale par ses éléments de symétrie.

→ Orbitales de  $\odot$  :

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$	Groupe
$\Gamma_{2s}$	1	1	1	1	$A_1$
$\Gamma_{2px}$	1	-1	1	-1	$B_1$
$\Gamma_{2py}$	1	-1	-1	1	$B_2$
$\Gamma_{2pz}$	1	1	1	1	$A_1$

→ Orbitales de H :

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$	Groupe
$\Gamma_{1sa}$	1		1		
$\Gamma_{1sb}$	1		1		

On remarque que l'on ne **peut pas déterminer la symétrie de  $1s_a$  et  $1s_b$  si on les prend séparément**. Il faut alors considérer les deux ensemble,  $\Gamma_{1sa;1sb}$ .

### ► Calcul de la représentation des deux orbitales

Pour déterminer la valeur de la représentation des deux orbitales, on applique l'opérateur de symétrie au système constitué des deux orbitales. On considère que l'opérateur est une matrice (2,2) dont il faudra déterminer les valeurs.

$$\hat{E} \begin{pmatrix} 1s_a \\ 1s_b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1s_a \\ 1s_b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1s_a \\ 1s_b \end{pmatrix}$$

$$\begin{cases} a \times 1s_a + b \times 1s_b = 1s_a \\ c \times 1s_a + d \times 1s_b = 1s_b \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} a = 1; b = 0 \\ a = 0; b = 1 \end{cases}$$

$$\hat{\sigma}_{xz} \begin{pmatrix} 1s_a \\ 1s_b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1s_a \\ 1s_b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1s_a \\ 1s_b \end{pmatrix}$$

$$\begin{cases} a \times 1s_a + b \times 1s_b = 1s_b \\ c \times 1s_a + d \times 1s_b = 1s_a \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} a = 1; b = 0 \\ a = 0; b = 1 \end{cases}$$

$$\hat{C}_2 \begin{pmatrix} 1s_a \\ 1s_b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1s_a \\ 1s_b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1s_b \\ 1s_a \end{pmatrix}$$

$$\begin{cases} a \times 1s_a + b \times 1s_b = 1s_b \\ c \times 1s_a + d \times 1s_b = 1s_a \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} a = 0; b = 1 \\ a = 1; b = 0 \end{cases}$$

$$\hat{\sigma}_{yz} \begin{pmatrix} 1s_a \\ 1s_b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1s_a \\ 1s_b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1s_b \\ 1s_a \end{pmatrix}$$

$$\begin{cases} a \times 1s_a + b \times 1s_b = 1s_b \\ c \times 1s_a + d \times 1s_b = 1s_a \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} a = 0; b = 1 \\ a = 1; b = 0 \end{cases}$$

Dans le tableau des représentations, on écrit plutôt la **trace de la matrice**, c'est-à-dire la somme de la diagonale.

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$	Groupe
$\Gamma_{1sa,1sb}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$A_1+B_1$
<b>trace</b>	2	0	2	0	
$\Gamma_{\theta 1,\theta 2}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$A_1+B_1$
<b>trace</b>	2	0	2	0	

On peut aussi utiliser des **orbitales de symétrie**. Même si la matrice est différente, on retrouve la même trace, et donc la même symétrie. Pour la molécule d'eau, on a :

$$\theta_1 = (1s_a + 1s_b)/(2)^{1/2}$$

$$\theta_2 = (1s_a - 1s_b)/(2)^{1/2}$$

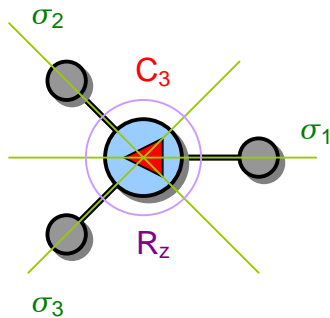
Ex :

$$\hat{C}_2 \begin{pmatrix} \theta_1 \\ \theta_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \theta_1 \\ \theta_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \theta_1 \\ -\theta_2 \end{pmatrix}$$

$$\begin{cases} a \times \theta_1 + b \times \theta_2 = \theta_1 \\ c \times \theta_1 + d \times \theta_2 = -\theta_2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} a = 1; b = 0 \\ a = 0; b = -1 \end{cases}$$

## D. Molécule d'ammoniac

### 1) Symétrie de la molécule



$C_{3v}$	E	$C_3^+$	$C_3^-$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$
E	E	$C_3^+$	$C_3^-$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$
$C_3^+$	$C_3^+$	$C_3^-$	E	$\sigma_3$	$\sigma_1$	$\sigma_2$
$C_3^-$	$C_3^-$	E	$C_3^+$	$\sigma_2$	$\sigma_3$	$\sigma_1$
$\sigma_1$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$	E	$C_3^+$	$C_3^-$
$\sigma_2$	$\sigma_2$	$\sigma_3$	$\sigma_1$	$C_3^-$	E	$C_3^+$
$\sigma_3$	$\sigma_3$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$C_3^+$	$C_3^-$	E

$\rightarrow \hat{C}_3^+ \hat{\sigma}_1 \neq \hat{\sigma}_1 \hat{C}_3^+$

On remarque que certaines fonctions de symétrie ne commutent pas. Elles n'ont donc pas les mêmes fonctions propres.

Cependant l'opérateur Hamiltonien, qui définit une base, partage les mêmes fonctions propres quelles que soient les opérations de symétrie.

#### Démonstration :

Soient deux fonctions d'onde de même énergie (on dit qu'elles sont **dégénérées**), et une fonction d'onde qui est la combinaison linéaire de ces fonctions d'onde.

$$\hat{H}\Psi_1 = E_1\Psi_1 \quad \text{et} \quad \hat{H}\Psi_2 = E_1\Psi_2$$

$$\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$$

$$\rightarrow \hat{H}\Psi = c_1\hat{H}\Psi_1 + c_2\hat{H}\Psi_2 = c_1E_1\Psi_1 + c_2E_1\Psi_2 = E_1(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2) = E_1\Psi$$

Si deux fonctions d'onde ont les mêmes fonctions propres, alors toute combinaison linéaire a les mêmes fonctions propres.

À chaque que les fonctions de symétrie ne commutent plus, il y a dégénérescence de l'opérateur Hamiltonien.

### 2) Symétrie des orbitales

#### ► Orbitales de N

On appelle  $R_z$ , la rotation autour de l'axe z, dans le sens des aiguilles d'une montre. On observe qu'on ne peut pas différencier  $2p_x$  et  $2p_y$ .

$C_{3v}$	E	$C_3^+$	$C_3^-$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$	Groupe
$\Gamma_{2s}$	1	1	1	1	1	1	$A_1$
$\Gamma_{2pz}$	1	1	1	1	1	1	$A_1$
$\Gamma_{Rz}$	1	1	1	-1	-1	-1	$A_2$
$\Gamma_{2px,2py}$	2	-1	-1	0	0	0	E

Calcul de  $C_3^+ \Gamma_{2px,2py}$  :

$$\hat{C}_3^+ \begin{pmatrix} 2p_x \\ 2p_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{2\pi}{3}\right)2p_x + \sin\left(\frac{2\pi}{3}\right)2p_y \\ \cos\left(\frac{2\pi}{3}\right)2p_y - \sin\left(\frac{2\pi}{3}\right)2p_x \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{2\pi}{3}\right) & \sin\left(\frac{2\pi}{3}\right) \\ -\sin\left(\frac{2\pi}{3}\right) & \cos\left(\frac{2\pi}{3}\right) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2p_x \\ 2p_y \end{pmatrix}$$

→ trace :  $\cos(2\pi/3) + \cos(2\pi/3) = -0,5 - 0,5 = -1$

**Remarque** : il est possible de regrouper les opérations de symétrie :

$C_{3v}$	<b>E</b>	<b>2 C<sub>3</sub></b>	<b>3σ<sub>v</sub></b>	<b>Groupe</b>
$\Gamma_{2s}$	1	1	1	A <sub>1</sub>
$\Gamma_{2pz}$	1	1	1	A <sub>1</sub>
$\Gamma_{Rz}$	1	1	-1	A <sub>2</sub>
$\Gamma_{2px,2py}$	2	-1	0	E

On remarque que le produit scalaire des ces symétries ne prend de valeur que si ce sont les mêmes symétries. De plus, cette valeur est l'**ordre du groupe** (6 éléments de symétrie ici).

	<b>A<sub>1</sub></b>	<b>A<sub>2</sub></b>	<b>E</b>
<b>A<sub>1</sub></b>	6	0	0
<b>A<sub>2</sub></b>	0	6	0
<b>E</b>	0	0	6

### ► Orbitales de H

On observe qu'on ne peut pas différencier  $1s_1$ ,  $1s_2$  et  $1s_3$ .

$C_{3v}$	<b>E</b>	<b>2 C<sub>3</sub></b>	<b>3σ<sub>v</sub></b>	<b>Groupe</b>
$\Gamma_{1s_1,1s_2,1s_3}$	3	0	1	A <sub>1</sub> + E

**Calcul de  $C_3^+ \Gamma_{1s_1,1s_2,1s_3}$  :**

$$\hat{C}_3^+ \begin{pmatrix} 1s_1 \\ 1s_2 \\ 1s_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1s_2 \\ 1s_3 \\ 1s_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1s_1 \\ 1s_2 \\ 1s_3 \end{pmatrix}$$

→ trace :  $0 + 0 + 0 = 0$

Pour trouver la symétrie de  $\Gamma_{1s_1,1s_2,1s_3}$ , on effectue le produit scalaire entre la représentation et chaque symétrie. On trouve 1 pour  $\Gamma_{1s_1,1s_2,1s_3} \cdot A_1$ , 0 pour  $\Gamma_{1s_1,1s_2,1s_3} \cdot A_2$  et 1 pour  $\Gamma_{1s_1,1s_2,1s_3} \cdot E$ .

Ce calcul est donné par la formule :

$$a_i = \frac{1}{h} \left( \sum_h \chi_{\Gamma_r}(\hat{R}) \cdot \chi_{\Gamma_i}(\hat{R}) \right)$$

Où  $\chi_{\Gamma_r}$  est le caractère d'une représentation réductible (ici l'orbitale)

$\chi_{\Gamma_i}$  est le caractère d'une représentation irréductible (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> et E).

**R** est un opérateur de symétrie

**h** est l'ordre du groupe (ici 6)

### 3) Orbitales de symétrie

Pour trouver l'expression d'une orbitale de symétrie, On fait la somme des projections de chaque représentation sur chaque opération de symétrie. On obtient l'opérateur de projection :

$$\hat{P}_i \phi_1 = \frac{d}{h} \left( \sum_h \chi_{\Gamma_i}(\hat{R}) \cdot \hat{R} \right) \phi_1$$

Où  $\chi_{\Gamma_i}$  est le caractère d'une représentation irréductible ( $A_1$ ,  $A_2$  et  $E$ ).

$\hat{R}$  est un opérateur de symétrie

$h$  est l'ordre du groupe (ici 6)

$d$  est la dimension de la représentation irréductible (1 pour  $A_1$  et  $A_2$  ; 2 pour  $E$  ... )

**Exemple :**

$C_{3v}$	$E$	$C_3^+$	$C_3^-$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$
$1s_1$	$1s_1$	$1s_2$	$1s_3$	$1s_1$	$1s_3$	$1s_2$
$A_1$	1	1	1	1	1	1
$E$	2	-1	-1	0	0	0
$P_{A_1} \cdot 1s_1$	$1s_1$	$1s_2$	$1s_3$	$1s_1$	$1s_3$	$1s_2$
$P_E \cdot 1s_1$	$2 \times 1s_1$	$-1s_2$	$-1s_3$	0	0	0

→ On trouve :  $P_{A_1} \cdot 1s_1 = P_{A_1} \cdot 1s_2 = P_{A_1} \cdot 1s_3 = 2(1s_1 + 1s_2 + 1s_3)$

et  $P_E \cdot 1s_1 = 2 \times 1s_1 - 1s_2 - 1s_3$  ;  $P_E \cdot 1s_2 = 2 \times 1s_2 - 1s_1 - 1s_3$  ;  $P_E \cdot 1s_3 = 2 \times 1s_3 - 1s_1 - 1s_2$

On trouve quatre orbitales, faciles à normer :

$$\theta_1 = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{6}} (1s_1 + 1s_2 + 1s_3)$$

$$\theta_2 = \frac{1}{\sqrt{6}} ((2)1s_1 - 1s_2 - 1s_3)$$

$$\theta_2' = \frac{1}{\sqrt{6}} ((2)1s_2 - 1s_1 - 1s_3)$$

$$\theta_2'' = \frac{1}{\sqrt{6}} ((2)1s_3 - 1s_1 - 1s_2)$$

Ces fonctions doivent être orthogonales entre elles.  $\theta_1$  est orthogonale aux autres. Il faut trouver des fonctions orthogonales avec  $\theta_2$ ,  $\theta_2'$  et  $\theta_2''$ .

On trouve  $\theta_3 = \theta_2' - \theta_2''$  orthogonale à  $\theta_1$  et  $\theta_2$ .

$$\theta_3 = \theta_2' - \theta_2'' = \frac{1}{\sqrt{6}} ((2+1)1s_2 + (0)1s_1 + (-1-2)1s_3) = \frac{3}{\sqrt{6}} (1s_2 - 1s_3)$$

## E. Molécule diatomique homonucléaire

### 1) Symétrie de la molécule

Soit une molécule composée des mêmes atomes  $A_g$  et  $A_d$ .  $A_d$  est placé en aval de l'axe z par rapport à  $A_g$ . Les orbitales atomiques sont :  $s_g, x_g, y_g$  et  $z_g$  pour  $A_g$ , et  $s_d, x_d, y_d$  et  $z_d$  pour  $A_d$ .

D'après la table de symétrie, la molécule appartient au groupe  $D_{\infty h}$ . On observe que l'on ne peut pas considérer séparément  $s_g$  et  $s_d$  ;  $z_g$  et  $z_d$  ;  $x_g, y_g, x_d$  et  $y_d$ . On déduit des représentations de ces orbitales leur groupe de symétrie.

$D_{\infty h}$	E	2 C( $\Phi$ )	$\infty\sigma_v$	i	2 S( $\Phi$ )	$\infty C'_2$	Groupe
$\Gamma_{(s_g, s_d)}$	2	2	2	0	0	0	$A_{1g} \oplus A_{1u}$
$\Gamma_{(z_g, z_d)}$	2	2	2	0	0	0	$A_{1g} \oplus A_{1u}$
$\Gamma_{(x_g, y_g, x_d, y_d)}$	4	4 cos $\Phi$	0	0	0	0	$E_{1g} \oplus E_{1u}$

2 C( $\Phi$ ) représente les deux rotations ( $C^+$  et  $C^-$ ) autour de l'axe z, selon un angle  $\Phi$ .  $\infty\sigma_v$  représente l'infinité de plans de réflexion passant par l'axe z (verticaux).

**Démonstration pour C( $\Phi$ ) x  $\Gamma_{(x_g, y_g, x_d, y_d)}$  :**

L'opération de symétrie appliquée à la représentation de ces orbitales en fonction de l'angle  $\Phi$  suit une fonction cosinus.

$\Phi$ (°)	C( $\Phi$ ) x $\Gamma_{(x_g, y_g, x_d, y_d)}$
0	4 = 4 cos(0)
90	0 = 4 cos(90)
180	-4 = 4 cos(180)
270	0 = 4 cos(270)
360	4 = 4 cos(360)

**2) Orbitales de symétrie**

Une orbitale appartient à un groupe de symétrie "g" lorsqu'elle reste inchangée par une opération d'inversion. Lorsqu'elle devient de signe opposé, elle appartient au groupe "u".

► **( $s_g, s_d$ )**

Pour ce groupe de symétrie, on n'a que deux possibilités ( $s_g + s_d$ ) ou ( $s_g - s_d$ ). On détermine alors laquelle appartient à  $A_{1g}$  et  $A_{1u}$  :

$$\hat{i}(s_g + s_d) = s_d + s_g \rightarrow A_{1g} \qquad \hat{i}(s_g - s_d) = s_d - s_g \rightarrow A_{1u}$$

Après normation, on obtient :

$$A_{1g} : \theta_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s_g + s_d)$$

$$A_{1u} : \theta_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s_g - s_d)$$

► **( $z_g, z_d$ )**

De la même manière, il n'y a que deux possibilités pour ce couple d'orbitales. On trouve :

$$\hat{i}(z_g + z_d) = -z_d - z_g \rightarrow A_{1u} \qquad \hat{i}(z_g - z_d) = z_g - z_d \rightarrow A_{1g}$$

Après normation, on obtient :

$$A_{1g} : \theta_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(z_g - z_d)$$

$$A_{1u} : \theta_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(z_g + z_d)$$

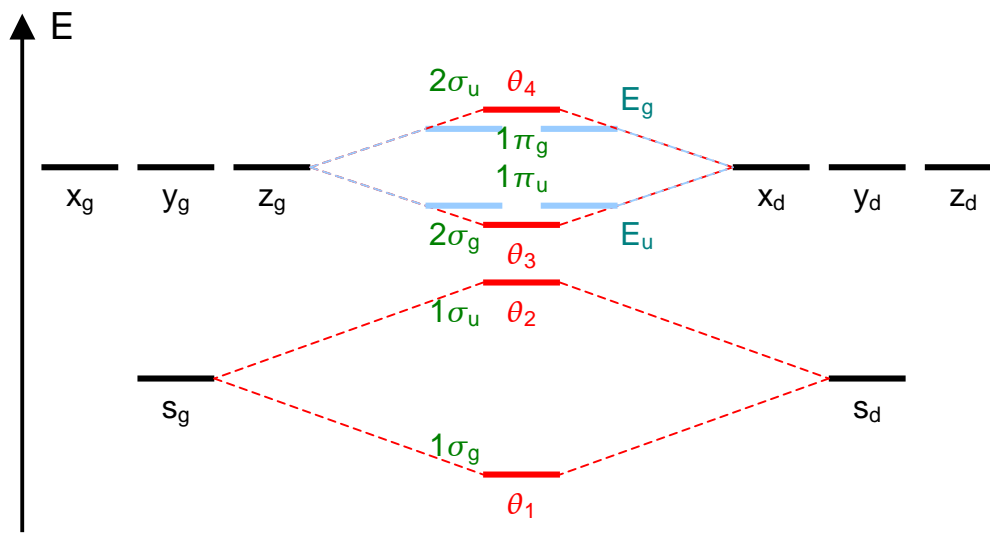
► **( $x_g, y_g, x_d, y_d$ )**

Les orbitales de symétrie sont :

$$E_u \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{2}}(x_d + x_g) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(y_d + y_g) \end{array} \right. \quad E_g \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{2}}(x_d - x_g) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(y_d - y_g) \end{array} \right.$$

**3) Diagramme d'énergie**





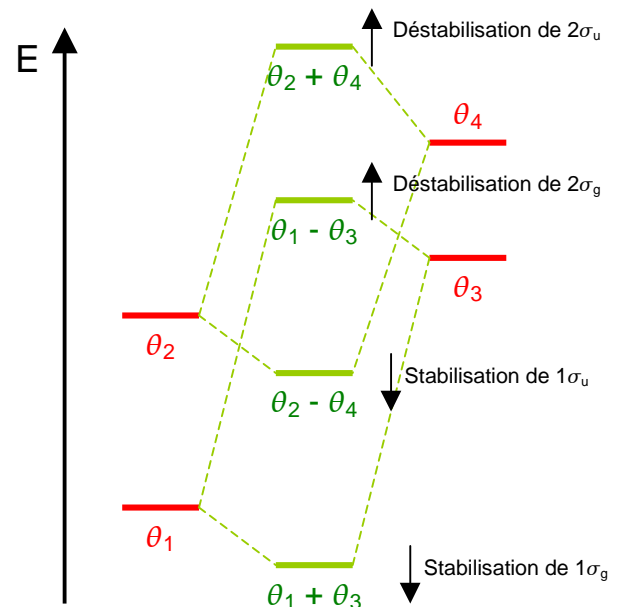
$1\sigma_g$ ,  $2\sigma_g$ ,  $1\pi_g$  et  $1\pi_u$  sont liantes,  $1\sigma_u$  et  $2\sigma_u$  sont antiliantes.

Ce diagramme n'est valable que si la différence d'énergie entre s et p est trop grande pour qu'elles se recouvrent. Dans le cas où elles pourraient se recouvrir, l'énergie des orbitales moléculaires serait modifiée.

Sur le diagramme d'énergie, on observerait une *stabilisation* de  $1\sigma_g$  et  $1\sigma_u$  et une *déstabilisation* de  $2\sigma_g$  et  $2\sigma_u$ .

De plus, les orbitales formées ne sont plus purement liantes ou purement antiliantes.  $1\sigma_u$  et  $2\sigma_g$  seraient partiellement liantes et partiellement antiliantes.

Il est possible que  $2\sigma_g$  finisse par dépasser les orbitales  $1\pi_u$ , mais on ne peut pas le deviner qualitativement.



Ainsi, le diagramme fonctionne très bien pour les éléments du début du tableau périodique, mais il ne fonctionne plus à partir de l'Oxygène où la différence d'énergie entre les orbitales s et p diminue.

## D. Méthane

D'après les tables, la molécule a une symétrie  $T_d$ . On ne peut pas considérer séparément  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ ,  $\varphi_3$  et  $\varphi_4$  ainsi que x, y et z.

$T_d$	E	8 $C_3$	3 $C_2$	6 $S_4$	6 $\sigma_d$	Groupe
$\Gamma_s$	1	1	1	1	1	$A_1$
$\Gamma_{(x,y,z)}$	3	0	-1	-1	1	$T_2$
$\Gamma_{(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4)}$	4	1	0	0	2	$A_1 \oplus T_2$

### ► Orbitales de symétrie

Les orbitales  $\varphi_i$  forment une combinaison linéaire de manière à se recouvrir avec s car elles ont la même symétrie. Le recouvrement entre s et les différentes  $\varphi_i$  est toujours le même, elles possèdent donc le même coefficient, de même signe.

$$A_1 : \theta_1 = \frac{1}{2}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4)$$

Elles forment aussi trois autres combinaisons linéaires d'orbitales, de manière à se recouvrir avec x, y et z. Elles ont toujours le même coefficient, mais cette fois-ci le signe dépend du signe de l'orbitale p. On trouve :

$$T_2 \begin{cases} \theta_2^x = \frac{1}{2}(\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4) \\ \theta_2^y = \frac{1}{2}(\varphi_1 + \varphi_3 - \varphi_2 - \varphi_4) \\ \theta_2^z = \frac{1}{2}(\varphi_1 + \varphi_4 - \varphi_2 - \varphi_3) \end{cases}$$

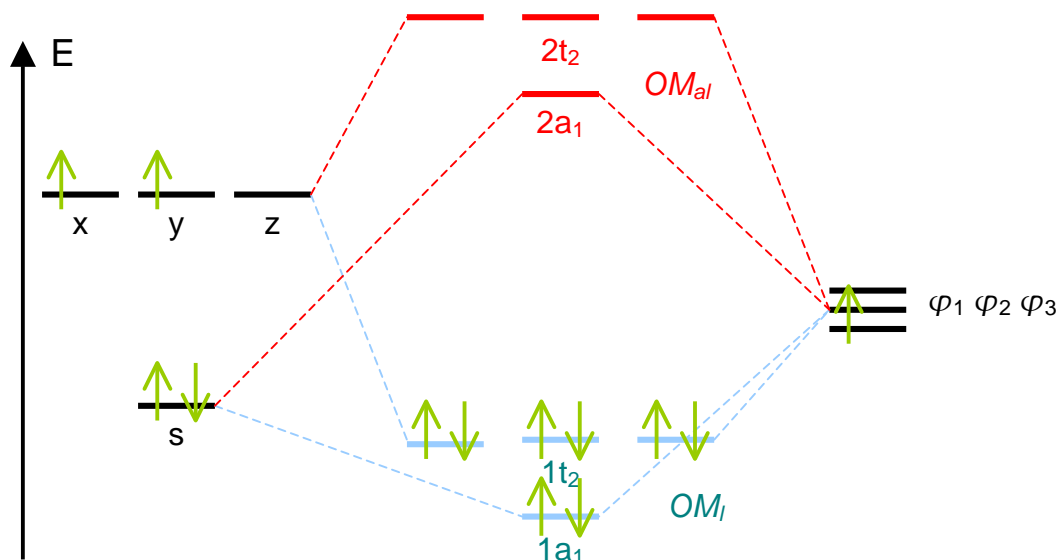
### ► Orbitales moléculaires

$$\Psi_{i,a_1} = c_{i,s}s + c_{i,1}\theta_1$$

$$\Psi_{t_2} \begin{cases} \Psi_{i,t_2}^x = c_{i,xyz}x + c_{i,2}\theta_2^x \\ \Psi_{i,t_2}^y = c_{i,xyz}y + c_{i,2}\theta_2^y \\ \Psi_{i,t_2}^z = c_{i,xyz}z + c_{i,2}\theta_2^z \end{cases}$$

### ► Diagramme d'énergie

Seules les orbitales de même symétrie se recouvrent :  $\theta_1$  se recouvre avec s ;  $\theta_2$  recouvre avec 2p, selon les axes considérés.

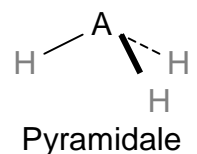
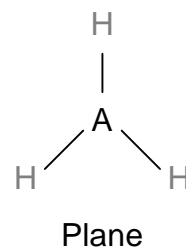


On observe que toutes les orbitales moléculaires liantes sont complètement remplies. Cette molécule est donc très stable. On remarque que le Carbone n'est pas hybridé  $sp_3$ , contrairement à ce que l'on pourrait penser.

De plus, les orbitales liant le Carbone aux Hydrogènes n'ont pas toute la même énergie. On observe expérimentalement qu'en effet on arrache plus facilement 6 électrons sur 8.

## III Règle de Walsh

La règle de Walsh permet de prévoir la géométrie d'une molécule. On étudiera ici une molécule  $AH_3$ , qui est soit plane, soit pyramidale.



On appelle  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  et  $\varphi_3$  les orbitales de H, et s, x, y et z les orbitales de A.

## A. Molécule plane

D'après les tables, la molécule a une symétrie  $D_{3h}$ . On ne peut pas considérer séparément  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  et  $\varphi_3$ , ainsi que x et y.

$D_{3h}$	E	2 $C_3$	3 $C'_2$	$\sigma_h$	2 $S_3$	3 $\sigma_v$	Groupe
$\Gamma_{(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3)}$	3	0	1	3	0	1	$A_1' \oplus E'$
$\Gamma_s$	1	1	1	1	1	1	$A_1'$
$\Gamma_z$	1	1	-1	-1	-1	1	$A_2''$
$\Gamma_{(x,y)}$	2	-1	0	2	-1	0	$E'$

### ► Orbitales de symétrie

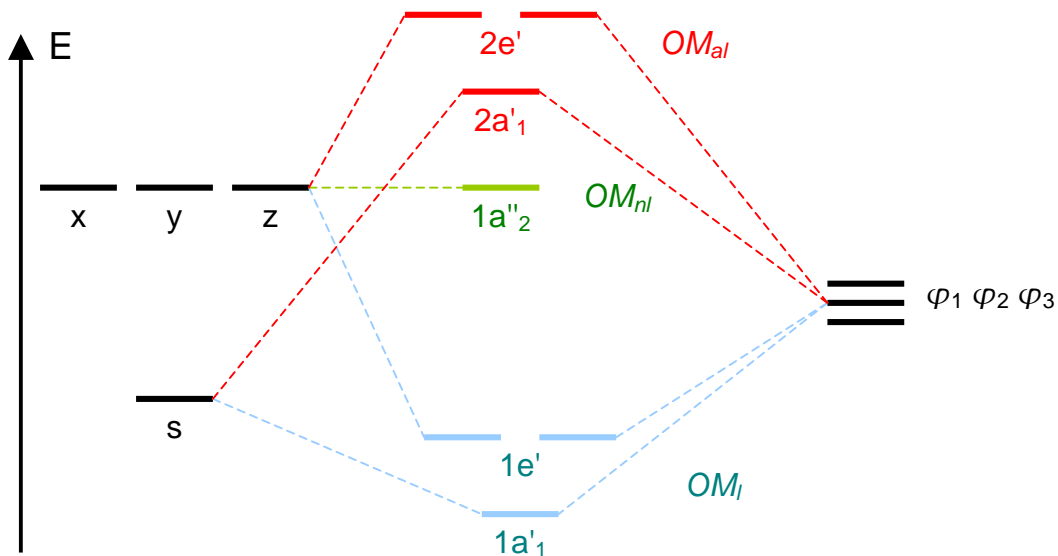
On trouve pour  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  et  $\varphi_3$  les orbitales suivantes :

$$A_1': \theta_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3)$$

$$E' \left\{ \begin{array}{l} \theta_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}(2\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3) \\ \theta_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\varphi_2 - \varphi_3) \end{array} \right.$$

### ► Diagramme d'énergie

Seules les orbitales de même symétrie se recouvrent : z ne se recouvre pas ;  $\theta_1$  se recouvre avec s ;  $\theta_2$  et  $\theta_3$  se recouvrent avec x et y.



## B. Molécule pyramidale

D'après les tables, la molécule a une symétrie  $C_{3v}$ . On ne peut pas considérer séparément  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  et  $\varphi_3$ , ainsi que x et y.

$C_{3v}$	E	2 $C_3$	3 $\sigma_v$	Groupe
$\Gamma_{(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3)}$	3	0	1	$A_1 \oplus E$
$\Gamma_s$	1	1	1	$A_1$
$\Gamma_z$	1	1	1	$A_1$
$\Gamma_{(x,y)}$	2	-1	0	E

### ► Orbitales de symétrie

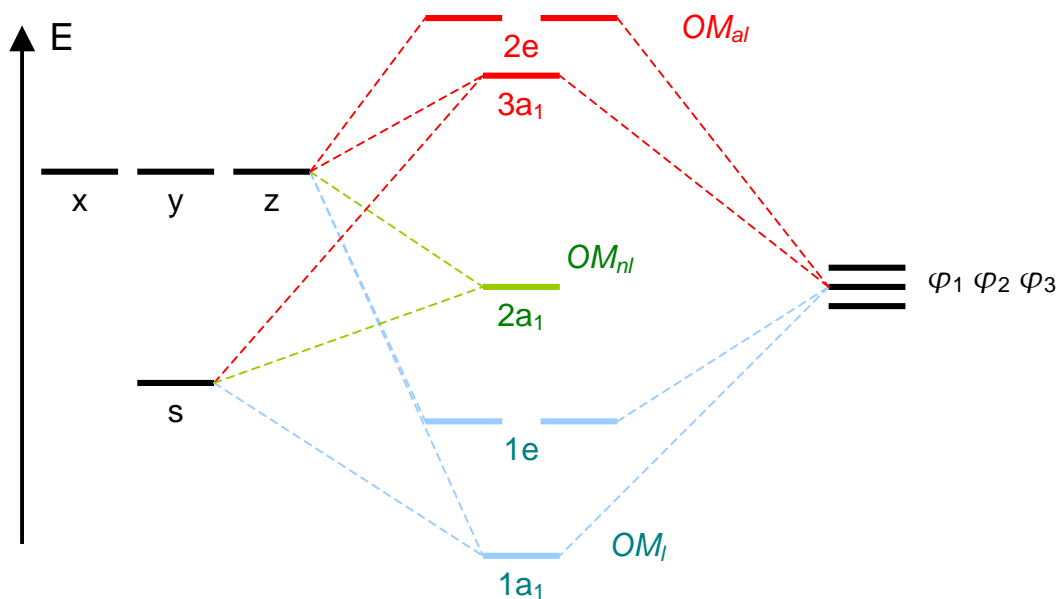
On trouve pour  $\varphi_1, \varphi_2$  et  $\varphi_3$  les orbitales suivantes :

$$A_1 : \theta_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3)$$

$$E \begin{cases} \theta_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}(2\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3) \\ \theta_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\varphi_2 - \varphi_3) \end{cases}$$

### ► Diagramme d'énergie

Seules les orbitales de même symétrie se recouvrent :  $\theta_1$  se recouvre avec s et z ;  $\theta_2$  et  $\theta_3$  se recouvrent avec x et y.



## C. Règle de Walsh

*Une molécule adopte la forme qui abaisse le plus l'énergie de sa dernière orbitale occupée.*

Ex : 6 électrons de valence :

–  $D_{3h}$  :  $1e'$

–  $C_{3v}$  :  $1e$

L'énergie de  $1e'$  est plus faible, la molécule a une forme  $D_{3h}$ .

Ex : 7 électrons de valence :

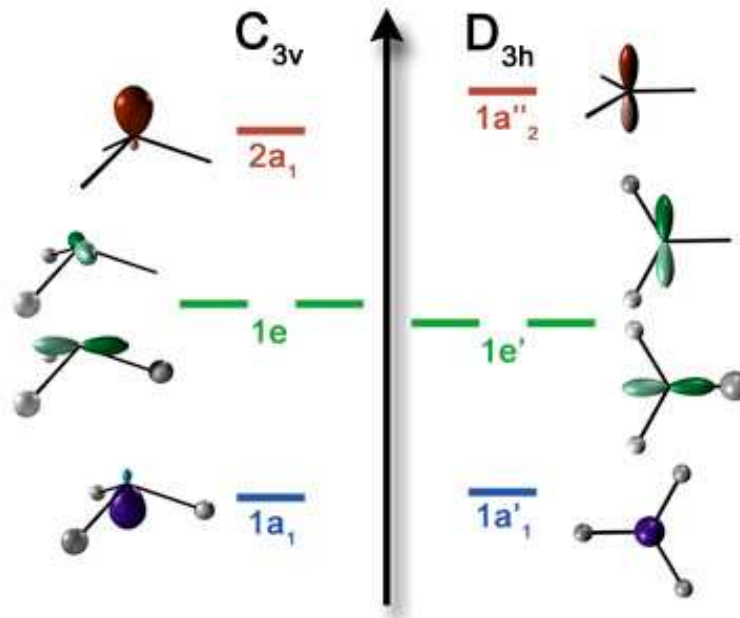
–  $D_{3h}$  :  $1a_2''$

–  $C_{3v}$  :  $2a_1$

L'énergie de  $2a_1$  est plus faible, la molécule a une forme  $C_{3v}$ .

### ► Comparaison des niveaux d'énergie

On ne compare que les orbitales moléculaires liantes et non-liantes.



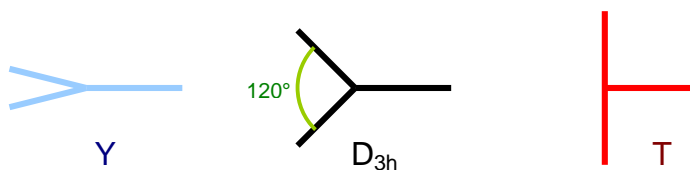
On observe que pour une molécule avec 7 électrons de valence, on ne peut pas vraiment dire s'il y a plus de stabilisation dans une forme ou dans l'autre. C'est une exception à la règle de Walsh.

Ex :  $\text{CH}_3 \rightarrow \text{D}_{3h}$  alors que  $\text{SiH}_3 \rightarrow \text{C}_{3v}$

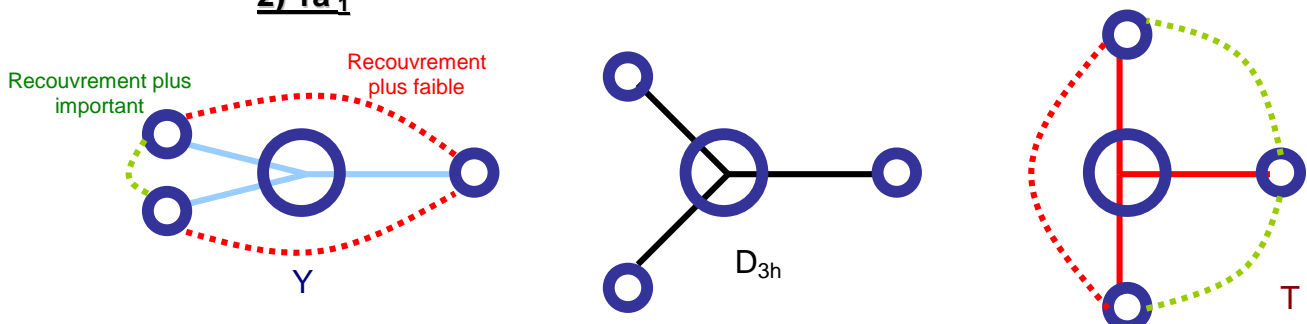
## D. Variations de $\text{D}_{3h}$

### 1) Formes limites

Imaginons un atome à quatre électrons, la règle de Walsh prévoit que cette molécule possédera une géométrie  $\text{D}_{3h}$ . Or on peut imaginer de faibles variations de cette structure. On prendra les formes extrêmes Y et T.



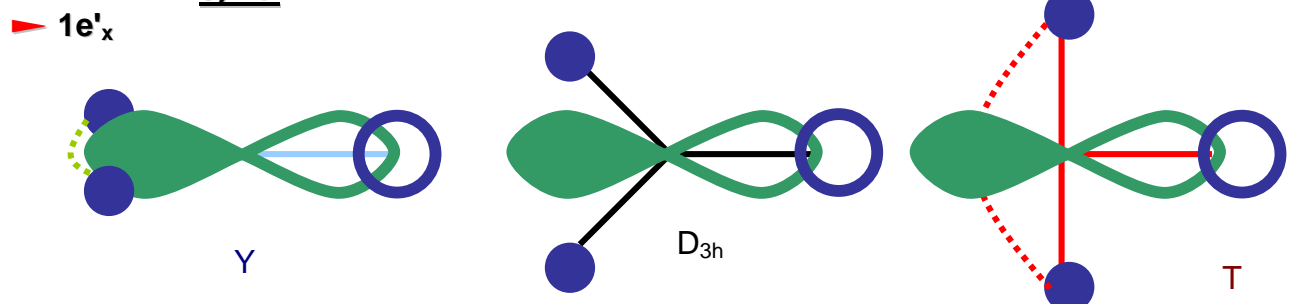
### 2) $1a'_1$



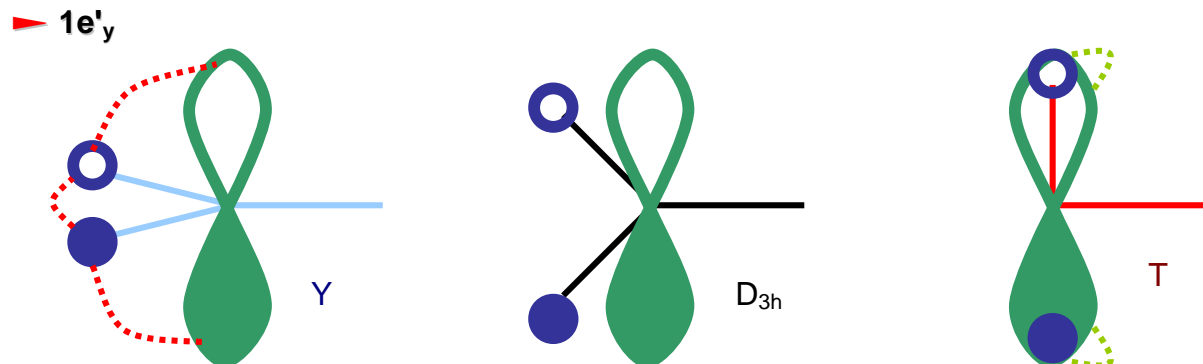
Pour l'orbitale moléculaire  $1a'_1$ , les recouvrements entre les orbitales s et  $\varphi_i$  ne sont pas modifiées.

Par contre, les recouvrements entre orbitales  $\varphi_i$  ont changé ; on s'attend à une très légère stabilisation pour T et très légère déstabilisation pour Y, car ces orbitales restent tout de même très distantes.

### 3) $1e'$



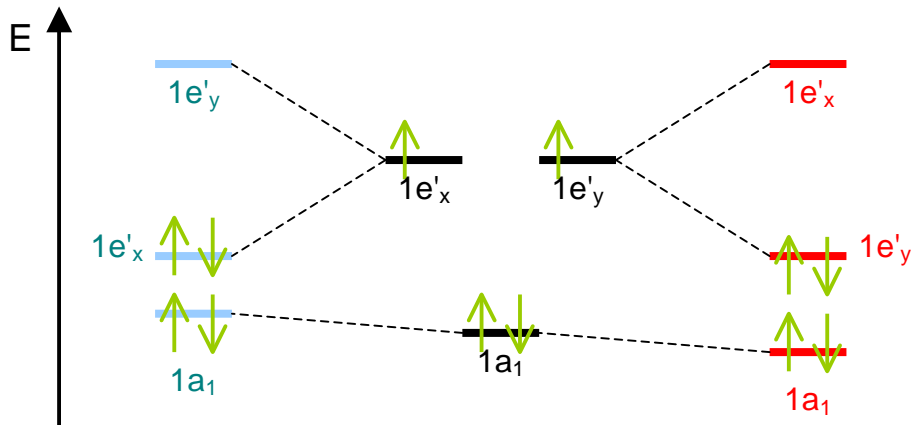
Pour l'orbitale  $1e'$  sur  $x$ , on obtient une différence dans les recouvrements des orbitales  $x$  avec  $\varphi_2$  et  $\varphi_3$ . On observe alors une forte stabilisation pour Y et une forte déstabilisation pour T.



Pour l'orbitale  $1e'$  sur  $y$ , on obtient une différence dans les recouvrements des orbitales  $y$  avec  $\varphi_2$  et  $\varphi_3$ . On observe alors une forte déstabilisation pour Y et une forte stabilisation pour T. C'est le phénomène inverse qu'avec  $1e'_x$ .

#### 4) Comparaison des deux formes

L'énergie de l'orbitale moléculaire  $1a''_2$  n'est pas modifiée par les différentes formes. On compare donc les autres orbitales.



Ainsi, en passant à une forme T ou Y, la molécule se trouve stabilisée. En effet, de deux électrons non appariés, ils se retrouvent appariés dans une orbitale beaucoup plus stable.

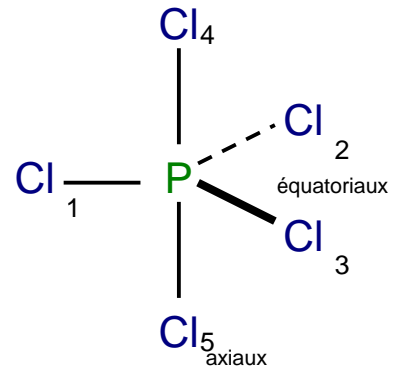
À chaque fois que l'on a des niveaux dégénérés (de même énergie) partiellement remplis, la molécule subira une déformation géométrique stabilisante ; c'est l'**effet Jahn-Teller**.

Attention, on ne prend pas ici en compte les répulsions entre noyaux. Par exemple, dans le cas où trois atomes de Fluor entourent l'atome central, la molécule garde une forme  $D_{3h}$ .

## IV Molécules hypervalentes

## A. Géométrie

On prend le cas de  $\text{PCl}_5$ . On observe que  $\text{P}$  ne respecte pas l'octet. On distingue les **Cl axiaux** des **Cl équatoriaux**. On considère que les atomes de chlore n'ont qu'un seul électron de valence dans une orbitale hybride  $\sigma$ .



D'après les tables, la molécule a une symétrie  $D_{3h}$ . On ne peut pas considérer séparément  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  et  $\sigma_3$  ;  $\sigma_4$  et  $\sigma_5$  ainsi que  $x$  et  $y$ .

$D_{3h}$	E	2 $C_3$	3 $C'_2$	$\sigma_h$	2 $S_3$	3 $\sigma_v$	Groupe
$\Gamma_s$	1	1	1	1	1	1	$A_1$
$\Gamma_z$	1	1	-1	-1	-1	1	$A_2''$
$\Gamma_{(x,y)}$	2	-1	0	2	-1	0	$E'$
$\Gamma_{(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)}$	3	0	1	3	0	1	$A_1' \oplus E'$
$\Gamma_{(\sigma_4, \sigma_5)}$	2	2	0	0	0	2	$A_2'' \oplus E'$

## B. Orbitales

### ► Orbitales de symétrie

Les orbitales  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  et  $\sigma_3$  forment une combinaison linéaire de manière à se recouvrir avec  $s$  car elles ont la même symétrie. Le recouvrement entre  $s$  et ces orbitales est toujours le même, elles possèdent donc le même coefficient, de même signe. On effectue le même raisonnement pour  $\sigma_4$  et  $\sigma_5$ .

$$A_1 : \theta_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) \quad ; \quad \theta_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_4 + \sigma_5)$$

$\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  et  $\sigma_3$  forment aussi deux autres combinaisons linéaires d'orbitales, de manière à se recouvrir avec  $x$  et  $y$ . Elles ont toujours le même coefficient, mais cette fois-ci le signe dépend du signe de l'orbitale  $p$ . On trouve :

$$E' \begin{cases} \theta_3^x = \frac{1}{2}(2\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3) \\ \theta_3^y = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_4 - \sigma_5) \end{cases}$$

$\sigma_4$  et  $\sigma_5$  forment aussi une combinaison linéaire d'orbitales, de manière à se recouvrir avec  $z$ . Elles ont le même coefficient et le signe dépend du signe de l'orbitale  $z$ . On trouve :

$$\theta_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_4 - \sigma_5)$$

### ► Orbitales moléculaires

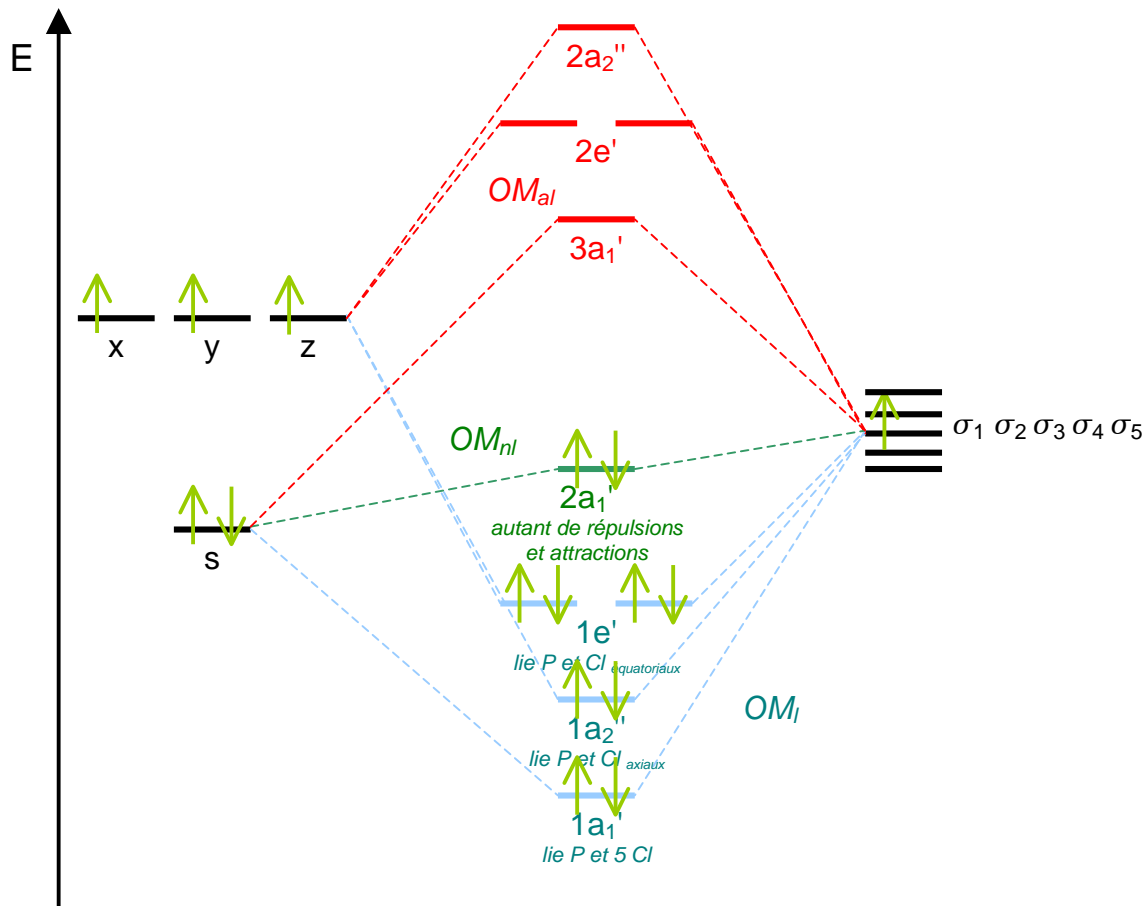
$$\Psi_{i,a_1'} = c_{i,s}S + c_{i,1}\theta_1 + c_{i,2}\theta_2$$

$$\Psi_{e'} \begin{cases} \Psi_{i,e'}^x = c_{i,xy}x + c_{i,3}\theta_3^x \\ \Psi_{i,e'}^y = c_{i,xy}y + c_{i,3}\theta_3^y \end{cases}$$

$$\Psi_{i,a_2''} = c_{i,z}Z + c_{i,4}\theta_4$$

## C. Diagramme d'énergie

Seules les orbitales de même symétrie se recouvrent :  $\theta_1$  se recouvre avec s ;  $\theta_2$  recouvre avec 2p, selon les axes considérés.



Le recouvrement de z avec les Cl axiaux est très important, on considère leur orbitale moléculaire plus stable que celle liant x et y avec les Cl équatoriaux.

Pour l'orbitale moléculaire  $a_1'$ , on imagine tous les signes que peuvent avoir les coefficients :  
 →  $c_1$  et  $c_2$  de même signe : liante si  $c_s$  de même signe et anti-liante si  $c_s$  de signe opposé  
 →  $c_1$  et  $c_2$  de signe opposé : autant d'attraction que de répulsion quelque soit le signe de  $c_s$ , orbitale non-liante.

## D. Force des liaisons

On compte le nombre d'électrons présents dans la liaison entre chaque Cl et P.

Orbitale	Cl axiaux	Cl équatoriaux
$(1a_1')^2$	4/5	6/5
$(1a_2'')^2$	2	0
$(1e')^4$	0	4
$(2a_1')^2$	0	0
<b>Total</b>	<b>2,8 (1,4/Cl)</b>	<b>5,2 (1,75/Cl)</b>

On observe que des **liaisons incomplètes** (moins de deux électrons) lient les atomes entre eux. Cette molécule est relativement instable, mais elle existe quand même car les orbitales moléculaires sont tout de même stabilisante.

 Répulsion entre noyaux

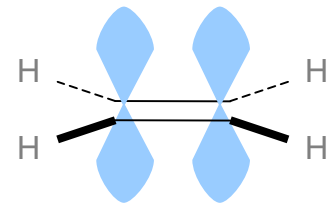


→ Si l'on considérait  $\text{NF}_5$ , on trouverait le même résultat. Cependant ce sont ici des atomes de Fluor, plus petits et plus électronégatifs, qui entourent l'atome central. La molécule est donc plus serrée. Les atomes de Fluor se repoussent alors très fortement (beaucoup d'électrons proches les uns des autres). De ce fait, cette molécule n'existe pas.

## V. Orbitales $\pi$

### A. Éthène

On essaie de calculer l'énergie de l'orbitale moléculaire  $\pi$ , ainsi que l'expression de sa fonction d'onde, qui est une combinaison linéaire d'orbitales atomiques.



On sait que ce sont les orbitales atomiques  $2p_z$  qui participent à la double liaison. On les appelle  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$ . La fonction d'onde de l'orbitale  $\pi$  s'exprime donc comme suit :

$$\Psi_i = c_{1i} \times \varphi_1 + c_{2i} \times \varphi_2$$

D'après  $c_{\mu i} (\hat{H}_{\mu\lambda} - \epsilon_i S_{\mu\lambda}) = 0$

On résout les matrices suivantes, où  $\alpha = H_{\mu\mu}$  et  $\beta = H_{\mu\nu}$  ; on ignore le recouvrement S.

$$\begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \epsilon \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow (\alpha - \epsilon)^2 - \beta^2 = 0$$

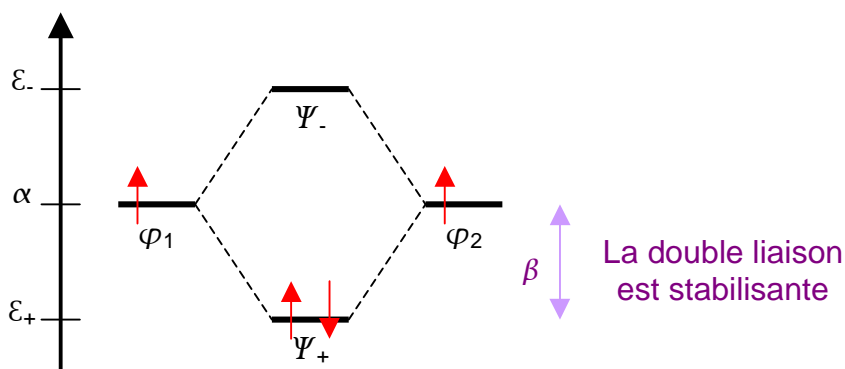
$$\rightarrow \epsilon_+ = \alpha + \beta \quad \epsilon_- = \alpha - \beta$$

En insérant  $\epsilon$  dans la matrice, en ajoutant les coefficients d'interaction, puis en l'appliquant à l'expression du recouvrement, on trouve pour les orbitales moléculaires (après normation) :

$$\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 + \varphi_2) \rightarrow \epsilon_+ = \alpha + \beta$$

$$\Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 - \varphi_2) \rightarrow \epsilon_- = \alpha - \beta$$

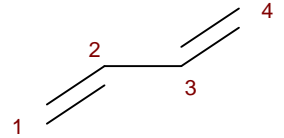
Cela signifie que sur le diagramme d'énergie, la stabilisation ou déstabilisation vaut  $\beta$ .



On définit alors l'énergie de formation du système  $\pi$   $\varepsilon_{f\pi}$ , qui est l'énergie de l'orbitale moléculaire  $\pi$  moins l'énergie des orbitales atomiques participant à cette liaison.

$$\varepsilon_{f\pi} = \varepsilon_{\pi} - \varepsilon_{OA} = 2\varepsilon_i - 2\alpha = 2\beta$$

→ L'énergie de stabilisation d'une double liaison est  $2\beta$ .



## B. Butadiène

La résolution analytique est plutôt difficile car on devrait résoudre une matrice 4x4. On simplifie les calculs grâce à la symétrie. On ne considère que les orbitales  $2p_z$  des carbones, notés  $\varphi_i$ , qui participent aux doubles liaisons.

$C_{2h}$	E	$C_2$	i	$\sigma_h$	Groupe
$\Gamma(\varphi_1, \varphi_4)$	2	0	0	-2	$A_u \oplus B_g$
$\Gamma(\varphi_2, \varphi_3)$	2	0	0	-2	$A_u \oplus B_g$

### ► Orbitales

→ De symétrie

$$\theta_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_4) \rightarrow A_u$$

$$\theta_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_4) \rightarrow B_g$$

$$\theta_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_2 + \varphi_3) \rightarrow A_u$$

$$\theta_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_2 - \varphi_3) \rightarrow B_g$$

→ Moléculaires

$$\Psi_{i,a_u} = c_{i,1} \times \theta_1 + c_{i,3} \times \theta_3$$

$$\Psi_{i,b_g} = c_{i,2} \times \theta_2 + c_{i,4} \times \theta_4$$

Il suffit maintenant de résoudre deux matrices 2x2. Pour  $A_u$  :

$$\begin{vmatrix} \langle \theta_1 | \hat{H} \theta_1 \rangle - \varepsilon & \langle \theta_1 | \hat{H} \theta_3 \rangle - \varepsilon S \\ \langle \theta_3 | \hat{H} \theta_1 \rangle - \varepsilon S & \langle \theta_3 | \hat{H} \theta_3 \rangle - \varepsilon \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} c_{i,1} \\ c_{i,3} \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha + \beta - \varepsilon \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} c_{i,1} \\ c_{i,3} \end{vmatrix} = 0$$

En effet

$$\langle \theta_1 | \hat{H} \theta_1 \rangle = \frac{1}{2}(\langle \varphi_1 | \hat{H} \varphi_1 \rangle + \langle \varphi_4 | \hat{H} \varphi_4 \rangle + \langle \varphi_4 | \hat{H} \varphi_1 \rangle + \langle \varphi_1 | \hat{H} \varphi_4 \rangle) = \frac{1}{2}(\alpha + 0 + 0 + \alpha) = \alpha$$

$$\langle \theta_1 | \hat{H} \theta_3 \rangle = \frac{1}{2}(\langle \varphi_1 | \hat{H} \varphi_2 \rangle + \langle \varphi_1 | \hat{H} \varphi_3 \rangle + \langle \varphi_4 | \hat{H} \varphi_2 \rangle + \langle \varphi_4 | \hat{H} \varphi_3 \rangle) = \frac{1}{2}(\beta + 0 + 0 + \beta) = \beta$$

$$\langle \theta_3 | \hat{H} \theta_3 \rangle = \frac{1}{2}(\langle \varphi_2 | \hat{H} \varphi_2 \rangle + \langle \varphi_3 | \hat{H} \varphi_3 \rangle + \langle \varphi_3 | \hat{H} \varphi_2 \rangle + \langle \varphi_2 | \hat{H} \varphi_3 \rangle) = \frac{1}{2}(\alpha + \beta + \beta + \alpha) = \alpha + \beta$$

On trouve :

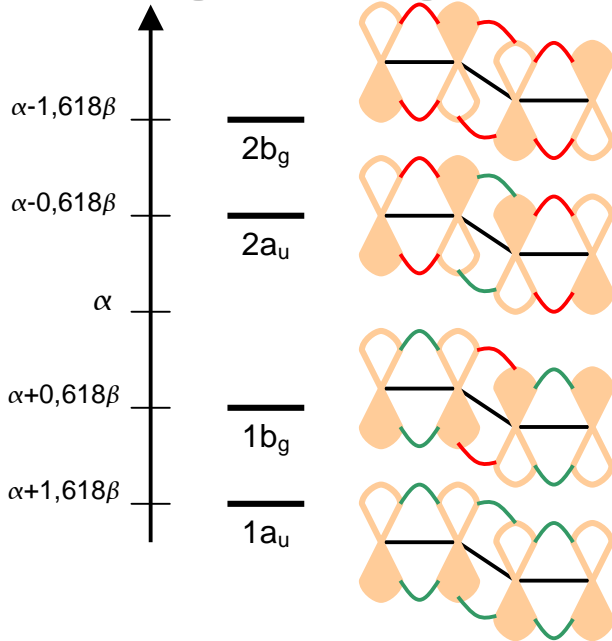
$$\varepsilon_{1a_u} = \alpha + 1,618 \times \beta$$

$$\varepsilon_{2a_u} = \alpha - 0,618 \times \beta$$

$$\varepsilon_{1b_g} = \alpha + 0,618 \times \beta$$

$$\varepsilon_{2b_g} = \alpha - 1,618 \times \beta$$

► **Diagramme d'énergie**

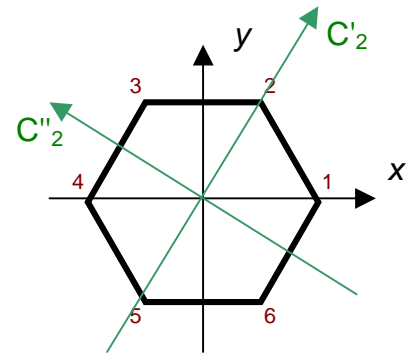


► **Énergie de formation du système  $\pi$**

$$\varepsilon_{f\pi} = \varepsilon_{\pi} - \varepsilon_{OA} = 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_3 - 4\alpha = 4,472 \beta$$

On remarque que l'énergie de formation de deux alcènes conjugués est supérieure à celle de deux doubles liaisons simples. L'énergie supplémentaire est due à la **mésomérie**.

$$E_{\text{résonance}} = \varepsilon_{f\pi} - 2E_{\text{double liaison}} = 0,472 \beta$$



**C. Benzène**

On résout le système grâce à la symétrie.

$D_{6h}$	E	2 $C_6$	2 $C_3$	$C_2$	3 $C'_2$	3 $C''_2$	i	2 $S_3$	2 $S_6$	$\sigma_h$	3 $\sigma_d$	3 $\sigma_v$	Groupe
$\Gamma(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4, \varphi_5, \varphi_6)$	6	0	0	0	-2	0	0	0	0	-6	0	2	$A_{2u} \oplus E_{1g} \oplus B_{2g} \oplus E_{2u}$

► **Orbitales de symétrie**

Pour trouver les orbitales de symétrie, on simplifie d'abord la table, en enlevant les symétries redondantes. On obtient le groupe  $C_6$  ( $D_{6h} = D_6 \times C_6$ ).

$C_6$	E	$C_6$	$C_3$	$C_2$	$C_3^2$	$C_6^5$
<b>A (=A<sub>2u</sub>)</b>	1	1	1	1	1	1
<b>B (=B<sub>2g</sub>)</b>	1	-1	1	-1	1	-1
<b>E<sub>1</sub> (=E<sub>1g</sub>)</b>	1	$\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	-1	$-\varepsilon$	$\varepsilon$
	1	$\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	-1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$
<b>E<sub>2</sub> (=E<sub>2u</sub>)</b>	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$
	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$

Dans ce groupe de symétrie,  $\varepsilon$  vaut :

$$\varepsilon = e^{i\frac{\pi}{3}} = \cos\left(\frac{\pi}{3}\right) + i \times \sin\left(\frac{\pi}{3}\right) = \frac{1}{2} + i \times \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$\rightarrow \varepsilon + \varepsilon^* = \frac{1}{2} + i \times \frac{\sqrt{3}}{2} + \frac{1}{2} - i \times \frac{\sqrt{3}}{2} = 1 \quad \rightarrow \varepsilon - \varepsilon^* = \frac{1}{2} + i \times \frac{\sqrt{3}}{2} - \frac{1}{2} + i \times \frac{\sqrt{3}}{2} = i \times \sqrt{3}$$

Avec la méthode des projections :

$C_6$	$E$	$C_6$	$C_3$	$C_2$	$C_3^2$	$C_6^5$
$\varphi_1$	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_3$	$\varphi_4$	$\varphi_5$	$\varphi_6$

On trouve facilement les orbitales de symétrie A et B :

$$\theta_A = \frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6)$$

$$\theta_B = \frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 - \varphi_6)$$

Pour les orbitales E, on additionne puis on fait la somme puis la différence des deux projections. On retire ensuite la facteur (complexe ou pas) puis on norme la fonction.

$$P_{e_1, \varphi_1} = \begin{cases} \varphi_1 + \varepsilon \varphi_2 - \varepsilon^* \varphi_3 - \varphi_4 - \varepsilon \varphi_5 + \varepsilon^* \varphi_6 \\ \varphi_1 + \varepsilon^* \varphi_2 - \varepsilon \varphi_3 - \varphi_4 - \varepsilon^* \varphi_5 + \varepsilon \varphi_6 \end{cases}$$

$$\Rightarrow \theta_{E_1} \begin{cases} \text{somme} \rightarrow \frac{1}{2\sqrt{3}}(2\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - 2\varphi_4 - \varphi_5 + \varphi_6) \\ \text{différence} \rightarrow \frac{1}{2}(\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_6) \end{cases}$$

Et de la même manière :

$$\theta_{E_2} \begin{cases} \frac{1}{2\sqrt{3}}(2\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 + 2\varphi_4 - \varphi_5 - \varphi_6) \\ \frac{1}{2}(\varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_5 - \varphi_6) \end{cases}$$

### ► Orbitales moléculaires et énergies

Les orbitales moléculaires ne sont les combinaisons que d'une seule orbitale de symétrie. Leur coefficient est donc forcément 1. On calcule l'énergie de l'orbitale ne appliquant simplement l'opérateur Hamiltonien à la fonction d'onde :

$$\varepsilon_{a_{2u}} = \langle \Psi_{a_{2u}} | \hat{H} \Psi_{a_{2u}} \rangle = \langle \theta_A | \hat{H} \theta_A \rangle = \frac{1}{6}(6 \times (\alpha + 2\beta)) = \alpha + 2\beta$$

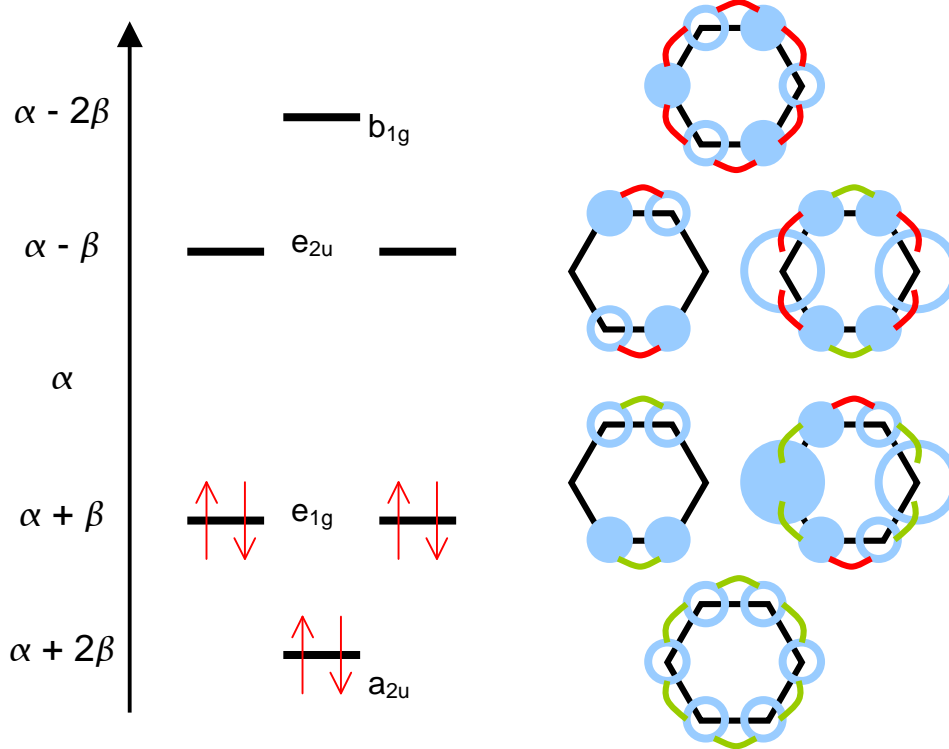
De la même manière, on trouve :

$$\varepsilon_{b_{2g}} = \alpha - 2\beta$$

$$\varepsilon_{e_{1g}} = \alpha + \beta$$

$$\varepsilon_{e_{2u}} = \alpha - \beta$$

### ► Diagramme d'énergie



► **Énergie de formation du système  $\pi$**

$$\varepsilon_{f\pi} = \varepsilon_{\pi} - \varepsilon_{OA} = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta) - 6\alpha = 8\beta = 4 E_{\text{double liaison}}$$

$$E_{\text{résonance}} = \varepsilon_{f\pi} - 3E_{\text{double liaison}} = 2\beta$$

L'énergie de formation du système  $\pi$  du benzène est très stabilisante. C'est en fait dû à son **aromaticité**.